ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 10 AVRIL 1961.

PRÉSIDENCE DE M. Louis HACKSPILL.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce la mort, survenue à Bruxelles, le 6 avril 1961, de M. **Jules Bordet**, Associé étranger. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances par M. **J. Tréfouël**.

NOTICES NÉCROLOGIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique sur Donatien Cot,
Membre de la Section de Géographie et Navigation (*),
par M. **Pierre Tardi**.

L'Ingénieur hydrographe Général **Donatien Cot** était né en Vendée, à Fontenay-le-Comte, le 15 octobre 1873.

Sa carrière active s'est entièrement déroulée au Service Hydrographique Central de la Marine dont il a été le Directeur de 1932 jusqu'à 1938, date à laquelle il est passé au cadre de réserve.

Sa carrière scientifique a eu plus spécialement pour cadre le Bureau des Longitudes (auquel il appartenait depuis 1932 et où il remplissait encore à l'heure actuelle d'importantes fonctions) et notre Compagnie, dans laquelle il avait été élu dans la Section de Géographie et Navigation le 3 juin 1946 en remplacement du Général Robert Bourgeois, ancien Directeur du Service Géographique de l'Armée.

Donatien Cot a appartenu à la promotion de l'École Polytechnique de 1892, qui a fourni à notre Académie deux autres de ses membres : le Général de division Georges Perrier et Paul Helbronner.

Sorti en 1894 dans le corps des Ingénieurs hydrographes, il a participé de façon particulièrement active et brillante pendant les vingt-six premières années de sa carrière (jusqu'en 1920) à des missions hydrographiques très diverses sur les côtes de France, de Madagascar et de l'Indo-

chine, interrompues par la mobilisation de 1914-1918. Au cours de la première guerre mondiale, Donatien Cot a servi en effet sur le front nord-est de la France, d'abord dans des formations d'Artillerie lourde de Marine, puis au titre des Groupes de Canevas de tir d'Armée. Il a effectivement commandé le groupe de canevas de tir de la 8e armée à partir de 1916.

Après 1920 et pendant les 18 années qu'il lui restait à accomplir jusqu'à l'âge de la retraite, Donatien Cot a d'abord dirigé pendant une dizaine d'années à Paris l'une des plus importantes Sections du Service Central Hydrographique, tout en gravissant les échelons supérieurs de la hiérarchie : Directeur adjoint du Service en 1931, il est nommé Directeur en 1932 avec le grade d'Ingénieur Général de 1re classe, poste qu'il conservera jusqu'à son passage au cadre de réserve en 1938 à l'âge de 65 ans. Ainsi en est-il des carrières normales des Ingénieurs hydrographes, comme des géodésiens : une vie extraordinairement active jusque vers la cinquantaine avec de nombreuses missions lointaines, puis direction d'une des sections du grand Service auquel on appartient, et, pour certains, en fin de carrière, direction de ce Service lui-même.

Nous ne suivrons pas l'Ingénieur hydrographe Cot dans le détail de ses missions hydrographiques proches ou lointaines :

1895-1899 : Côtes Sud de la France et abords de Brest;

1900-1901, puis 1903-1904 : Côtes de Madagascar;

1902, puis 1905 et 1906 : Retour sur les côtes de France (Raz de Sein, Concarneau, Quiberon, etc.);

1907 et 1908 : Mission en Indochine (base d'Along et base de Tourane);

1910-1913 : Missions sur les côtes Ouest de la France (embouchure de la Loire et surtout estuaire de la Seine, où se posaient de très délicats problèmes concernant la rade du Havre);

1914 : nouvelle mission en Indochine, puis retour en France à la mobilisation.

Mais nous voudrions, au passage, souligner l'importance de la partie purement « coloniale » de plusieurs de ces missions. Je dis bien « coloniale » malgré l'opprobre qu'une partie de l'opinion publique mondiale essaye de jeter sur ce mot et sur l'œuvre immense qu'elle représente. La connaissance détaillée des côtes de Madagascar et de l'Indochine, qui sont maintenant des États indépendants, était une condition essentielle du développement économique et social de ces pays avant qu'ils puissent efficacement accéder à l'indépendance. Donatien Cot, sur mer, comme son ami notre Confrère le Général Tilho sur terre, ont été des ouvriers efficaces de la mission civilisatrice de la France aussi bien en Afrique qu'en Asie, des ouvriers particulièrement désintéressés. Il convenait que ces choses-là soient dites.

De ces missions proches ou lointaines, je voudrais surtout retenir l'esprit dans lequel les unes et les autres ont été effectuées. Dans chacune d'elles Donatien Cot s'était attaché à perfectionner les instruments et les méthodes

en usage dans l'Hydrographie française : appareils de dragage, sondeurs automatiques, observations astronomiques, triangulations, détermination du niveau et de la nature des fonds sous la vase et le sable, ensablement des estuaires, emploi systématique des photographies aériennes (à une époque où cette technique en était encore à ses débuts), mesures de courants marins (surtout dans la Manche) ont retenu successivement son attention et lui doivent d'importants perfectionnements.

Donatien Cot occupe une place de choix dans la liste — pratiquement ininterrompue — des Hydrographes qui ont appartenu à notre Compagnie depuis la réforme de l'Institut en 1795. Il a particulièrement honoré le corps des Ingénieurs hydrographes français, qui s'est toujours signalé, à l'étranger comme en France, par ses activités à la fois techniques et scientifiques dans le domaine très étendu de la Géographie et de la Navigation et de ses nombreuses extensions à l'Astronomie et à la Géophysique.

Donatien Cot, pendant la période où il fut Directeur du Service Hydrographique de la Marine, à partir de 1932, fit partie du Bureau des Longitudes à titre de membre en service extraordinaire et cela jusqu'en 1938. Il fut élu en 1939 membre adjoint à la place de A. Claude et assura sa succession pour diriger l'observatoire que le Bureau des Longitudes possède à Montsouris. Il devait conserver cette attribution jusqu'à sa mort. En 1942, il devint membre titulaire comme représentant du Ministère de la Marine, après le décès de notre ancien Confrère Eugène Fichot.

A partir de 1935, il avait été chargé de la publication annuelle des *Éphémérides aéronautiques*, spécialement adaptés aux besoins de la navigation astronomique aérienne. Il avait conservé ce poste jusqu'à ces dernières semaines. A cette occasion, il a eu à mettre au point, en accord avec les services techniques de l'aéronautique, les méthodes les mieux adaptées au calcul rapide du point en avion, ce qui le conduisit à perfectionner l'étude de certains problèmes tels que la réfraction astronomique horizontale et à préparer des tables pour le calcul numérique de certaines fonctions elliptiques utilisées en ce cas.

Président d'honneur du Comité National Français de Géodésie et Géophysique, il avait assuré pendant de longues années la présidence de la Section d'Océanographie physique de ce Comité.

Élu en 1946 à l'Académie des Sciences comme nous l'avons déjà dit, il a pu jusqu'à ces dernières semaines être considéré comme un des Membres les plus assidus de notre Compagnie à nos séances hebdomadaires comme aux travaux de nos Commissions.

L'Académie présente à Mme Donatien Cot et à son fils Pierre Donatien Cot l'expression de sa profonde sympathie dans le deuil qui vient de les frapper et qui sera ressenti dans les milieux scientifiques français et étrangers.

(*) Séance du 5 avril 1961.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. le **Président** signale la présence de M. **Adrien Pouliot**, Doyen honoraire de la Faculté des sciences de l'Université de Québec. Il lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE.

M. **Max Winders**, Associé étranger de l'Académie des Beaux-arts, adresse des condoléances à l'occasion de la mort de M. *Jules Bordet.*

M. **Jean Goguel** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la section de géologie, par la mort de M. *Paul Fallot.*

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont présentés par M. **Pierre Pruvost** :

— Ministère des Travaux publics, Beyrouth. *Carte géologique au* 50000e de la République libanaise. *Feuille de Hamidiyé* dressée par M. René Wetzel. Présentation par M. Louis Dubertret ; *Feuille de Batroun*, dressée par MM. Louis Dubertret et René Wetzel. Notice explicative par les mêmes ; *Feuille de Jbail*, dressée par M. Louis Dubertret. Notice explicative, par le même ; *Feuille de Rachaya Nord* et *Feuille de l'Hermon* (*Rachaya Sud*), dressées par M. Louis Dubertret. Notices explicatives par le même.

— Congrès géologique international. Association des services géologiques africains. *Carte géologique internationale de l'Afrique. Feuille n° 3 au* 1/5 000 000e, dressée par M. Louis Dubertret.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Note préliminaire sur une maladie du bois de hêtre dans l'Est de la France*, par Clément Jacquiot.

2° *Sur les possibilités d'emploi de l'acide borique et des borates pour la protection des bois*, par M. Clément Jacquiot, Mmes M. Breuzard et J. Guillemain, Mlle D. Lapetite.

3° Ciba Foundation. Study group n° 7. *Virus Meningo-Encephalitis. in honour of Prof. K. Todorovic.*

4° *Archives des sciences.* Volume 13. Fascicule spécial. 9e *Colloque Ampère. Pise,* 12-16 *septembre* 1960.

5° Atomic industrial forum. *Atoms for industry World survey.*

6° Université Lomonosof de Moscou. Section d'histoire naturelle. Réunion d'études pour les sciences naturelles. *Istorija i metodologija estestvennykh nauk.* I. *Fizika* (*Histoire et méthodologie des sciences naturelles. Physique*).

7e LEV NIKOLAEVITCH KHITRIN. *Fizika gorenija i vzryva* (*Physique de la combustion et de l'explosion*).

8° SERGEĬ NIKOLAEVITCH RJEVKIN. *Kours lektsiĭ po teorii zvouka* (*Recueil de leçons sur la théorie du son*).

9° EVGENIJA NIKOLAEVNA VINOGRADOVA, ZOJA ALEKSANDROVNA GALLAĬ et ZOJA MIKHAĬLOVNA FINOGENOVA. *Metody poljarografitcheskogo i amperometritcheskogo analiza* (*Méthodes d'analyse polarographique et ampérométrique*).

10° IGOR' BORISOVITCH BOROVSKIĬ. *Fizitcheskie osnovy rentgenospektral'nykh issledovaniĭ* (*Principes physiques de recherches par les spectres de Rœntgen*).

11° MIKHAIL ALEKSANDROVITCH PORAĬ-KOCHITZ. *Praktitcheskiĭ kours rentgenostrouktournogo analiza. Tom II* (*Cours pratique d'analyse rœntgénostructurale*).

12° *Radiofizitcheskaja elektronika* (*Électronique radiophysique*). Rédacteur : N. A. KAPTSOV.

13° *Nekotorye matematitcheskie zadatchi neĭtronnoĭ fiziki* (*Quelques problèmes mathématiques de physique neutronique*). Rédacteur : E. S. KOUZNETSOV.

14° MIKHAIL KONSTANTINOVITCH KRYLOV. *Roukovodstvo dlja laboratornykh rabot po elektrotekhnike i radiotekhnike* (*Manuel pour les travaux de laboratoire sur l'électrotechnique et la radiotechnique*).

15° Académie des sciences de l'U. R. S. S. Institut d'énergétique. Faculté de physique de l'Université Lomonosof de Moscou. A. S. PREDVODITELEV, E. V. STOUPOTCHENKO, A. S. PLECHANOV, E. V. SAMOUĬLOV, I. B. ROJDESTVENSKIĬ. *Tablitsy termodinamitcheskikh founktsiĭ vozrdoukha* (*Tables des fonctions thermodynamiques de l'air*).

DÉLÉGATIONS.

M. **ROBERT COURRIER** est délégué au **SYMPOSIUM** organisé par l'Université de Padoue et la « Accademia Patavina di scienze, lettere ed arti », les 29 et 30 septembre 1961, à Padoue, Italie, pour commémorer le tri-centenaire de la naissance de **ANTONIO VALLISNERI.**

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Pseudo-intégrales de Stieltjes aléatoires.* Note (*) de M. **Joseph Kampé de Fériet.**

1. Dans plusieurs chapitres du Calcul des probabilités et dans ses applications à la Physique théorique (par exemple dans la Théorie statistique de la turbulence), on rencontre des intégrales aléatoires du type

$$X = \int_0^{+\infty} F(t)\, dW(t), \tag{1}$$

où l'on suppose

$$F(t) \in L^2[0, +\infty] \tag{2}$$

et où W (t) désigne la fonction aléatoire de Norbert Wiener-Paul Lévy, représentant l'abscisse d'une particule animée d'un mouvement brownien linéaire. Or la *version séparable* [au sens de J. L. Doob ([1]), p. 392] de W (t) est presque sûrement continue dans tout intervalle fini, mais n'est presque sûrement pas à variation bornée; il en résulte que, malgré l'apparence (qui, en fait, a souvent conduit à des erreurs en Physique théorique), le symbole (1) ne peut pas être interprété comme une intégrale de Stieltjes aléatoire.

L'interprétation courante de la pseudo-intégrale de Stieltjes (1) est la suivante ([1]) (p. 426-427) : on donne un sens au symbole (1), dans le cas où F (t) est la fonction caractéristique d'un intervalle $[a, b]$, en posant *par convention*

$$\int_a^b dW(t) = W(b) - W(a); \tag{3}$$

puis on approche F (t) par une suite de fonctions en escalier $F_n(t)$ et l'on démontre que la suite de v. a. (variables aléatoires) :

$$X_n = \int_0^{+\infty} F_n(t)\, dW(t) \tag{4}$$

converge en *moyenne quadratique* vers une v. a. X, telle que

$$E(X) = 0, \qquad E(X^2) = \int_0^{+\infty} F(t)^2\, dt. \tag{5}$$

Mais cette définition s'avère souvent insuffisante, par exemple, dans la théorie des intégrales aléatoires d'équations aux dérivées partielles,

où l'on désire représenter les intégrales par des expressions du type

$$(6) \qquad u(x, y, t) = \int_0^{+\infty} F(x, y, t, \lambda)\, dW(\lambda)$$

possédant *presque surement* certaines propriétés : continuité, dérivabilité, etc.

Paul Lévy [2] (p. 353-356) a proposé une définition presque sûre dans le cas d'un intervalle fini $[0, T]$; nous avons nous-même dans (3) utilisé une définition presque sûre, mais qui n'est valable que sous des conditions plus restrictives que (2).

Nous proposons ici une nouvelle définition presque sûre de (1) sous la seule condition (2), basée sur la représentation de $W(t)$ dans $[0, 1]$ par une série presque sûrement absolument et uniformément convergente de fonctions triangulaires, que nous avons donnée dans [A], p. 816 et dans [B], p. 153 [4].

2. Nos notations sont celles de [A] et de [B]; nous posons $q_0 = -1$ et pour tout entier $n \geq 1$ nous désignons par (q_n, p_n) les entiers définis par $n = 2^{q_n - 1} + p_n$, $0 \leq p_n < 2^{q_n - 1}$; introduisant la suite des intervalles dyadiques $J_n = \{ t : p_n/2^{q_n - 1} \leq t < (p_n + 1)/2^{q_n - 1} \}$ nous définissons, pour $-\infty < t < +\infty$, les fonctions de Haar (base orthonormale complète pour $L^2[0, 1]$) par

$$(7) \qquad h_0(t) = 0, \quad (t \notin J_1), \qquad h_0(t) = 1 \quad (t \in J_1);$$

$$(8) \qquad \begin{cases} h_n(t) = 0, & (t \notin J_n), \\ h_n(t) = 2^{\frac{q_n - 1}{2}}, \quad (t \in J_{2n}), & h_n(t) = -2^{\frac{q_n - 1}{2}} \quad (t \in J_{2n+1}) \end{cases}$$

pour $n = 1, 2, \ldots$. Les fonctions triangulaires (base de Schauder pour l'espace de Banach $C[0, 1]$, où la norme est celle de la convergence uniforme) sont définies, pour $-\infty < t < +\infty$, par

$$(9) \qquad e_n(t) = 2^{\frac{q_n + 1}{2}} \int_0^t h_n(s)\, ds \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots).$$

Supposant $F(t) \in L^2[0, +\infty]$, *nous donnons comme valeur à l'intégrale aléatoire* (1) *la somme de la série presque sûrement convergente :*

$$(10) \qquad = X \sum_{m=1}^{m=+\infty} \sum_{n=0}^{n=+\infty} 2^{\frac{q_n + 1}{2}} F_{m,n}\, \eta_{m,n},$$

où les $F_{m,n}$ *représentent les coefficients de Fourier :*

$$(11) \qquad F_{m,n} = \int_{m-1}^{m} F(t)\, h_n(t - m + 1)\, dt, \qquad (m = 1, 2, \ldots;\ n = 0, 1, 2, \ldots),$$

$$(12) \qquad 2^{-\frac{q_n + 1}{2}} F_{m,n} = F\left(m - 1 + \frac{2p_n + 1}{2^{q_n}}\right) - \frac{1}{2}\left[F\left(m - 1 + \frac{p_n}{2^{q_n - 1}}\right) + F\left(m - 1 + \frac{p_n + 1}{2^{q_n - 1}}\right)\right]$$

($n=1, 2, \ldots$) *et où les* $\eta_{m,n}$ *sont des v. a. n. i. (normales indépendantes) définies par*

(13) $$\eta_{m,0}=W(m)-W(m-1),$$

(14) $$\eta_{m,n}=W\left(m-1+\frac{2p_n+1}{2^{q_n}}\right)-\frac{1}{2}\left[W\left(m-1+\frac{p_n}{2^{q_n-1}}\right)+W\left(m-1+\frac{p_n+1}{2^{q_n-1}}\right)\right]$$

pour lesquelles :

(15) $$E(\eta_{m,n})=0,\qquad E(\eta_{m,n}^2)=\frac{\sigma^2}{2^{q_n+1}}\qquad (m=1, 2, \ldots;\ n=0, 1, 2\ldots).$$

La v. a. X DÉFINIE *par* (10) *est normale et satisfait* (5).

Pour prouver la convergence presque sûre de (10), posons

(16) $$X_m=\sum_{n=0}^{n=+\infty}2^{\frac{q_n+1}{2}}F_{m,n}\eta_{m,n};$$

la série des variances

(17) $$\sum_{n=0}^{n=+\infty}E(2^{q_n+1}F_{m,n}^2\eta_{m,n}^2)=\sigma^2\sum_{n=0}^{n=+\infty}F_{m,n}^2=\sigma^2\int_{m-1}^{m}F(t)^2\,dt$$

étant convergente, le critère de A. N. Kolmogoroff, appliqué à la série de v. a. i. (16), établit sa convergence presque sûre; en outre :

(18) $$E(X_m)=0,\qquad E(X_m^2)=\sigma^2\int_{m-1}^{m}F(t)^2\,dt.$$

Une nouvelle application du même critère, à la série de v. a. n. i. :

(19) $$X=\sum_{m=1}^{m=+\infty}X_m$$

dont la série des variances

(20) $$\sum_{m=1}^{m=+\infty}E(X_m^2)=\sigma^2\int_{0}^{+\infty}F(t)^2\,dt$$

est convergente, achève la preuve; en outre nous avons établi que les moyenne et variance de la v. a. n. X ont bien les valeurs prescrites (5).

L'emploi de la série presque sûrement convergente (10), pour donner un sens au symbole (1), découle directement de la représentation de W (t) par une série presque sûrement absolument et uniformément convergente dans [0, 1] donnée dans [A] et [B] :

(21) $$W(t)-tW(1)=\sum_{n=1}^{n=+\infty}\eta_n e_n(t),$$

où les η_n sont les v. a. n. i. [et indépendantes de W (1)] définies par

(22) $$\eta_n=W\left(\frac{2p_n+1}{2^{q_n}}\right)-\frac{1}{2}\left[W\left(\frac{p_n}{2^{q_n-1}}\right)+W\left(\frac{p_n+1}{2^{q_n-1}}\right)\right],$$

(23) $$E(\eta_n)=0,\qquad E(\eta_n^2)=\frac{\sigma^2}{2^{q_n+1}}\qquad (n=1, 2, \ldots).$$

On en déduit immédiatement une représentation de W (t) par une série presque sûrement absolument et uniformément convergente sur tout intervalle fini :

$$\text{(24)} \qquad W(t) = \sum_{m=1}^{m=+\infty} \sum_{n=0}^{n=+\infty} \eta_{m,n} e_n(t-m+1),$$

où les $\eta_{m,n}$ sont les v. a. n. i. définies par (13) et (14).

Partant de cette représentation, on serait tenté d'écrire formellement, en tenant compte de (9) :

$$X = \int_0^{+\infty} F(t) \left[\sum_{m=1}^{m=+\infty} \sum_{n=0}^{n=+\infty} \eta_{m,n} 2^{\frac{q_n+1}{2}} h_n(t-m+1) \right] dt,$$

mais la série diverge presque sûrement [sinon W (t) aurait presque sûrement une dérivée...]; le fait remarquable c'est que, si l'on invertit les signes somme et sigma, on obtient précisément la série presque sûrement convergente (10), par laquelle nous définissons X.

(*) Séance du 5 avril 1961.

(1) J. L. Doob, *Stochastic Processes*, New-York, 1953.

(2) P. Lévy, *Random functions*, University of California, 1953.

(3) J. Kampé de Fériet, *Proc. Int. Conf. on Partial Differential Equations* Madison, June 1960 (sous presse).

(4) J. Kampé de Fériet : [A] *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 813; [B] *J. Math. pures et appl.*, 39, 1960, p. 97-163.

(5) L'idée d'utiliser les coefficients de Fourier de F (t), par rapport aux fonctions de Haar $h_n(t-m+1)$, se trouve déjà dans la quatrième partie (sous presse) du travail : (dont les trois premières parties ont paru), G. Birkhoff et J. Kampé de Fériet *J. Math. Mechanics*, 7, 1958, p. 663-704; mais la représentation de (1) proposée dans cet écrit (dans le cas des fonctions de plusieurs variables) n'est établie qu'en moyenne quadratique.

SPECTROCHIMIE. — *Spectres Raman et spectres d'absorption infrarouges de quelques oléfines; raies Raman et bandes d'absorption caractéristiques de la liaison ozonique.* Note (*) de M. **Émile Briner**, Mme **Colette Christol**, MM. **Henri Christol** et **Sándor Fliszár**.

Dans une série de travaux déjà anciens ([1]), la spectrographie de diffusion Raman a été utilisée pour étudier les produits d'ozonation de nombreuses oléfines. Il s'agissait avant tout, par comparaison des spectres d'une oléfine et de son produit d'ozonation, de mettre en évidence les raies susceptibles de se rapporter à la liaison ozonique. Ces raies devaient *a priori* se retrouver dans les spectres Raman de tous les ozonides, ou de tous les produits d'ozonation d'oléfines aboutissant à des ozonides. Or, si les ozonations étudiées ont bien fait apparaître des raies nouvelles, aucune d'elles ne s'est manifestée à la fois dans tous les produits examinés.

L'application de la spectrographie infrarouge à l'étude de la production des ozonides a conduit à des résultats expérimentaux beaucoup plus nombreux et précis ([2]) à ([6]), qui nous ont constamment guidés dans notre travail. De ces données se dégagent les deux constatations suivantes :

1° Les spectres des ozonides (ou des produits d'ozonation donnant naissance à des ozonides) accusent de fortes bandes dans la région spectrale comprise dans les limites approximatives 1 000 et 1 100 cm^{-1}.

2° La production d'ozonides se manifeste aussi (directement ou indirectement) par des bandes situées dans le domaine de fréquences de la vibration de valence du groupe carbonyle. Ce fait est très important pour notre étude, la vibration $C=O$ étant active aussi bien en diffusion Raman qu'en absorption infrarouge. (Dans ce qui suit, les bandes infrarouges et les raies Raman relatives à cette vibration sont désignées par bandes ou raies « carbonyle ».)

Sur ces bases, nous avons entrepris une confrontation, en nous en tenant aux deux régions mentionnées ci-dessus, des spectres Raman et infrarouge des produits d'ozonation de quatre oléfines : le stilbène-trans, l'*o*-méthylisoeugénol-trans et les fumarate et cinnamate d'éthyle.

Les solutions des oléfines dans CCl_4 ont été ozonées à un degré modéré ([7]), par un courant O_2—O_3, à teneur relativement faible en O_3 (1,5 % environ). Les spectres infrarouges ont été pris à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer à deux faisceaux. On s'est assuré de la stabilité des solutions par un contrôle de leur spectre infrarouge à plusieurs jours d'intervalle.

Les spectres Raman ont été pris en enregistrement et sur plaque photographique en utilisant un appareillage Hilger suffisamment sensible pour permettre d'opérer sur des produits modéremment ozonés; ce qui exclut bien des causes d'erreur. La reprise du spectre infrarouge après la détermination Raman a montré que la solution ozonée n'a pas subi de modifications.

Nous exposons ci-après quelques-uns des principaux résultats obtenus.

Ozonation du stilbène-trans. — Rappelons d'abord les données fournies

sur cette ozonation par la spectrographie infrarouge ([5]). En ozonant progressivement une solution de stilbène-trans, il se forme, *dès le début*, de l'aldéhyde benzoïque, décelé par sa bande « carbonyle », et un ozonide responsable de bandes dans la région 1 000-1 100 cm^{-1}. La proportion notable de benzaldéhyde formé est dans un rapport déterminé avec celle, cependant bien supérieure, de l'ozonide. On peut donc considérer que la formation, dans ces conditions, d'un aldéhyde atteste indirectement la production d'un ozonide.

Ozonation au degré 57 % *d'une solution* 0,2 M *de stilbène-trans :*

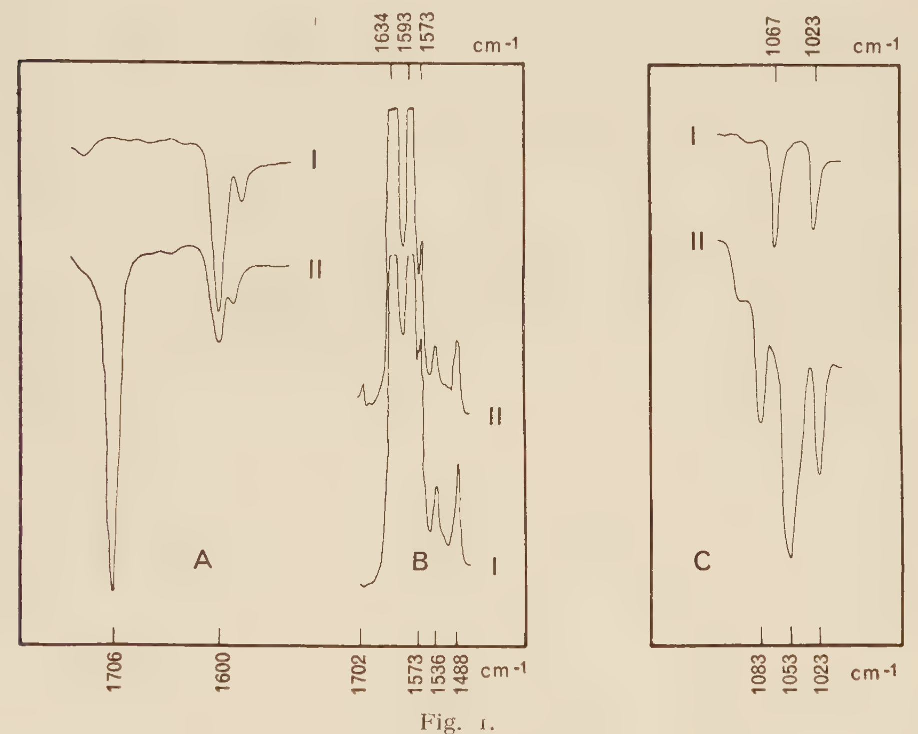


Fig. 1.
I, spectres avant l'ozonation; II, après l'ozonation.

En infrarouge : On trouve, à 1 706 cm^{-1} A I I la bande « carbonyle » très forte, de l'aldéhyde benzoïque et à 1 023, 1 053 et 1 083 cm^{-1} C I I, trois bandes de l'ozonide : la plus marquée, à 1 053 cm^{-1}, est un peu moins intense que celle de l'aldéhyde.

En Raman : Sur l'enregistrement, la raie nouvelle, faible mais très nette, apparue à la fréquence 1 702 cm^{-1} B I I est celle de l'aldéhyde benzoïque. Ainsi est prouvée, en spectrographie Raman également, la formation d'un aldéhyde par ozonation du stilbène-trans. L'intensité des raies 1 634 et 1 597 cm^{-1} B I I, se rapportant respectivement aux doubles liaisons éthylénique et aromatique, a fortement diminué. Dans la région 1 000-1 100 cm^{-1} on relève bien quelques raies très faibles; mais ces raies, se retrouvant à quelques cm^{-1} près dans le spectre du stilbène-trans, il n'est pas possible d'attribuer l'une ou l'autre d'entre elles à un ozonide.

Les constatations faites sur les plaques photographiques confirment les résultats obtenus en enregistrement : présence d'une raie de fréquence 1 702 cm^{-1}, absence de raie suffisamment nette entre 1 000 et 1 100 cm^{-1}.

Des résultats assez semblables ont été obtenus dans l'ozonation de l'*o*-méthylisoeugénol-trans.

Ozonation du fumarate d'éthyle. — Dans les spectres infrarouges des solutions d'ozonides d'une série d'esters oléfiniques, dont le fumarate et le maléate d'éthyle, on a constaté (3) que la bande « carbonyle » de l'ester est déplacée de 40 cm^{-1} environ vers les fréquences croissantes, par rapport à la bande « carbonyle » du composé non ozoné. Ce déplacement résulte de la suppression de l'effet de conjugaison lorsqu'on sature la liaison éthylénique par l'ozone. Plus tard, il a été reconnu (8) qu'en ozonant progressivement des solutions de fumarate, de maléate ou de cinnamate d'éthyle, la bande « carbonyle » de l'ester s'élargit fortement en se divisant en deux bandes. Ce dédoublement de la bande « carbonyle » nous a été très utile dans notre étude; car il met directement en évidence l'effet de l'ozonation, puisque la nouvelle bande correspond aux molécules de l'ozonide de l'ester, dans lesquelles le groupe C=O n'est plus conjugué.

Ozonation au degré 48 % d'une solution 0,2 M *de fumarate d'éthyle :*

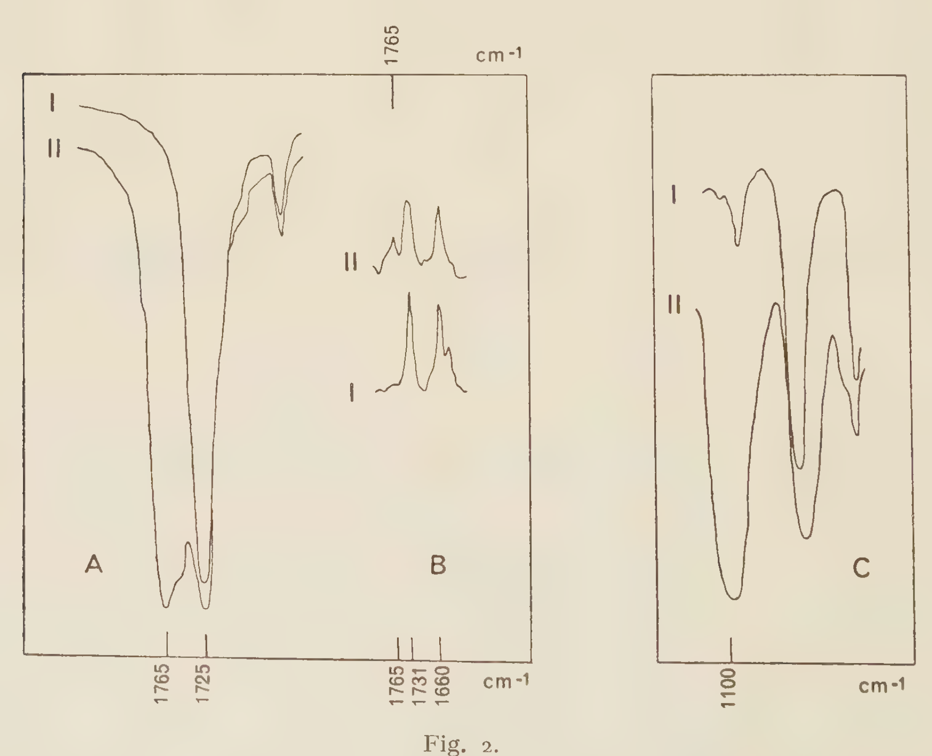


Fig. 2.

I, spectres avant l'ozonation; II, après l'ozonation.

En infrarouge : Avant l'ozonation, la bande « carbonyle », très forte et assez large, du fumarate se situe à 1 720-1 725 cm^{-1} A I. Après ozonation,

on observe à côté de celle-ci, à 1 765-1 770 cm^{-1} A II ($\Delta\nu = 40$ cm^{-1}), la raie « carbonyle » de l'ozonide. L'intensité des deux bandes est pratiquement égale, ce qui correspond à peu près au degré d'ozonation mentionné. En outre, dans la région 1 000-1 100 cm^{-1} on relève dans le spectre du fumarate ozoné une bande forte à 1 100 cm^{-1} C I I, caractéristique de l'ozonide.

En Raman : Sur l'enregistrement, la raie « carbonyle » des molécules ozonées apparaît, très nette, à 1 765 cm^{-1} B I I, à côté de celle, beaucoup plus intense, des molécules non ozonées, à 1 731 cm^{-1} B I I. [Il est à remarquer que la raie, à 1 765 cm^{-1}, est l'une de celles qui ont été trouvées dans les travaux antérieurs (4).] Dans la région 1 000-1 100 cm^{-1}, le spectre du produit ozoné n'accuse aucune raie qu'on puisse attribuer à un ozonide.

Sur plaque photographique, les résultats sont identiques.

Des constatations semblables ont été faites dans l'ozonation du cinnamate d'éthyle.

Conclusions. — La confrontation des spectres Raman et des spectres d'absorption infrarouges des produits d'ozonation des oléfines étudiées a montré que, dans la région des fréquences 1 000-1 100 cm^{-1} où se manifestent les fortes bandes infrarouges des ozonides, il n'existe pas de raie Raman assez nette. On peut en conclure qu'en Raman, l'activité de la vibration se rapportant à la liaison ozonique est très faible, sinon nulle, donc que la vibration présente une dissymétrie. En revanche, dans la région des fréquences de la vibration de valence « carbonyle » (vibration active en Raman et en infrarouge), la formation d'un ozonide s'est manifestée indirectement par la production d'un aldéhyde (cas du stilbène-trans), ou directement par la production de l'ozonide (cas des esters oléfiniques).

(*) Séance du 5 avril 1961.

(1) Ils ont été effectués dans les Laboratoires de Chimie physique, de Chimie technique et d'Électrochimie de l'Université de Genève. Premier Mémoire : E. BRINER, E. PERROTTET, H. PAILLARD et B. SUSZ, *Helv. Chim. Acta*, 19, 1936, p. 558.

(2) E. BRINER, B. SUSZ et E. DALLWIGK, *Helv. Chim. Acta*, 35, 1952, p. 340; B. SUSZ, E. DALLWIGK et E. BRINER, *ibid.*, p. 345; E. DALLWIGK, B. SUSZ et E. BRINER, *ibid.*, p. 353.

(3) S. M. GOODWIN, N. M. JOHNSON et B. WITKOP, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4273.

(4) R. CRIEGEE, A. KERCKOW et H. ZINKE, *Chem. Berichte*, 88, 1955, p. 1878.

(5) E. BRINER et E. DALLWIGK, *Helv. Chim. Acta.*, 39, 1956, p. 1446; *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 630; E. DALLWIGK et E. BRINER, *Helv. Chim. Acta*, 39, 1956, p. 1326.

(6) Pour des indications plus complètes, nous renvoyons à un Mémoire plus étendu, paraissant dans un autre recueil.

(7) Le degré d'ozonation est le rapport procentuel des millimoles d'ozone consommé aux millimoles de l'oléfine soumise à l'ozonation; il représente le degré d'avancement de l'ozonation.

(8) E. DALLWIGK et E. BRINER, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1958, p. 1030; E. BRINER et E. DALLWIGK, *ibid.*, 40, 1957, p. 2466.

(Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève, École Nationale Supérieure de Chimie, Montpellier.)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Choix d'une fonction* θ*-abélienne.* Note (*) de M. **Robert Legendre**, présentée par M. Maurice Roy.

Une fonction θ-abélienne simple est retenue pour l'expression des intégrales abéliennes.

1. Un système canonique de p intégrales de première espèce $w_k(z)$ étant donné dans le polygone de connexions normales d'une variable d'uniformisation z, une fonction θ-abélienne est définie par

$$\theta(z, z_1) = \sum \exp\left\{\frac{\Phi}{8} + \sum_{k=1}^{p} \frac{m_k}{2}[w_k(z) - p w_k(z_1) - e'_k]\right\}.$$

Dans cette expression, p est le genre et la première somme est étendue à tous les entiers impairs, positifs et négatifs, pour les p nombres m_k :

$$\Phi = \sum_{k=1}^{p} m_k^2 \omega_{k,k} + 2\sum_{k=1}^{p} \sum_{j=1}^{p} m_k m_j \omega_{k,j},$$

où la matrice $|\omega_{k,j}|$ est celle des périodes des intégrales de première espèce, entre les côtés d'ordres pairs, les périodes entre les côtés d'ordres impairs étant o ou $2i\pi$:

$$e'_k = -i\pi - \sum_{j=1}^{p}\left[v_{k,j} + \frac{\omega_{k,j}}{2}\right] \qquad (j \neq k),$$

$$v_{k,j} = \frac{1}{2i\pi}\int_{4j+2} w_k(z)\, dw_j(z),$$

où la dernière intégrale est calculée sur le côté d'ordre $4j + 2$ à partir du sommet choisi pour origine.

2. La fonction $\theta(z, z_1)$ se réduit, pour $p = 1$, à la fonction θ-elliptique

$$\theta^*\left[\frac{w(z) - w(z_1)}{2i\pi}, \frac{\omega_{11}}{2i\pi}\right] = \sum \exp\left\{\frac{m^2\omega_{11}}{8} + \frac{m}{2}[w(z) + w(z_1) + i\pi]\right\},$$

où la somme est étendue à tous les entiers impairs, positifs et négatifs m.

3. La série définissant la fonction $\theta(z, z_1)$ est convergente et cette fonction, holomorphe dans le polygone ouvert sous réserve de conventions convenables sur le contour, admet un zéro d'ordre p en $z = z_1$. Elle n'a pas d'autre zéro dans le polygone. L'une quelconque des déterminations de $\theta^{1/p}(z, z_1)$ est uniforme.

4. Si z et z' sont deux points homologues de côtés d'ordres impairs :

$$\ln\theta(z', z_1) - \ln\theta(z, z_1) = (2n+1)i\pi.$$

Si z et z' appartiennent à des côtés d'ordres pairs $4j+2$, $4j+4$:

$$\ln\theta(z', z_1) - \ln\theta(z, z_1) = -w_j(z) - \frac{\omega_{j,j}}{2} + c'_j + p w_j(z_1) + 2mi\pi.$$

5. La fonction définie par

$$P(z, z_0, z_1, z_2) = \frac{\theta^{\frac{1}{p}}(z, z_1)\,\theta^{\frac{1}{p}}(z_0, z_2)}{\theta^{\frac{1}{p}}(z, z_2)\,\theta^{\frac{1}{p}}(z_0, z_1)}$$

est uniforme, égale à 1 pour $z = z_0$, présente un pôle en $z = z_2$ et un zéro en $z = z_1$. Par conséquent : $-\ln P(z, z_0, z_1, z_2)$ s'identifie avec l'intégrale normale de troisième espèce.

6. La fonction définie par

$$Z(z, z_0, z_1) = \frac{1}{p}\frac{\partial}{\partial z_1}\left[\ln\frac{\theta(z_0, z_1)}{\theta(z, z_1)}\right]$$

est uniforme, nulle pour $z = z_0$, admet un pôle simple en $z = z_1$ et s'identifie avec la première intégrale normale de seconde espèce. Ses dérivées successives par rapport à z_1 sont les autres fonctions normales de seconde espèce.

7. La fonction définie par

$$x(z) = \frac{\prod_{s=1}^{r}\theta^{\frac{1}{p}}(z, z_s)}{\prod_{s=1}^{r}\theta^{\frac{1}{p}}(z, z_l)}\exp\left\{\sum m_l w_k(z)\right\},$$

dont les r pôles z_l et les r zéros z_s satisfont aux p conditions d'Abel :

$$\sum_{s=1}^{1}[w_j(z_l) - w_j(z_s)] = 2i\pi m_0 + \sum_{m=1}^{p} m_l\omega_{j,l}$$

est une fonction automorphe.

Si $y(z)$ est une fonction automorphe définie comme $x(z)$ mais pour des zéros et pôles différents, la relation algébrique entre x et y est uniformisée par sa représentation paramétrique dans le plan z.

8. Une intégrale abélienne quelconque $I(z)$ est une combinaison linéaire des intégrales normales des trois espèces et peut être représentée en fonction de z par

$$I(z) = \text{Cte} + \sum \alpha_k w_k(z) + \sum_l \sum_\nu A_\nu(z_l)\frac{\partial^\nu}{\partial z_l^\nu}[\ln\theta(z, z_l)],$$

où ν peut prendre la valeur 0, mais la somme des coefficients $A_0(z_l)$ est nulle pour que $I(z)$ admette des périodes.

9. Les propriétés des fonctions $\theta(z, z_1)$ sont développées dans une publication de l'O.N.E.R.A. qui est en cours d'impression.

(*) Séance du 5 avril 1961.

GÉOMÉTRIE. — *Un théorème élémentaire sur les nœuds.*
Note (*) de M. **Georges Calugareanu**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Définition précisée du nœud. L'invariant de sa déformation isotope est sa classe. C_1 et C_2 étant deux nœuds de classes différentes et h une homéomorphie à dérivée continue établie entre leurs points, il existe toujours une corde de C_1 et une corde de C_2 parallèles joignant des points homologues, et en outre sous-tendant des arcs égaux si C_1 et C_2 ont même longueur.

Nous appelons *nœud* toute courbe fermée simple, orientée, de l'espace euclidien tridimensionnel, ayant en chaque point une tangente qui varie continûment (en direction et sens) en fonction de l'arc. Deux nœuds C et C_1 étant représentés par $x(t), y(t), z(t)$ et $x_1(t), y_1(t), z_1(t)$ pour $0 \leq t \leq T$, une déformation continue de C en C_1 s'écrit $X = X(t, \lambda)$, $Y = Y(t, \lambda)$, $Z = Z(t, \lambda)$, $0 \leq \lambda \leq 1$, les fonctions X, Y, Z étant continues en (t, λ) et telles que $x(t) = X(t, 0), \ldots, x_1(t) = X(t, 1), \ldots$. Appelons *déformation isotope* une déformation continue telle que pour chaque $\lambda = \text{Cte}$ la courbe C_λ (X, Y, Z) soit un nœud, et que la tangente à C_λ varie continûment pendant la déformation, ce qui revient à admettre que $\partial X/\partial t$, $\partial Y/\partial t$, $\partial Z/\partial t$ sont continues en (t, λ) dans le rectangle $t \in [0, T]$, $\lambda \in [0, 1]$. Deux nœuds seront dits *isotopes* s'il existe une déformation isotope de l'un dans l'autre. L'isotopie étant une relation d'équivalence, elle divise l'ensemble des nœuds en *classes d'isotopie*. L'hypothèse de l'existence et continuité des dérivées du premier ordre, impliquée par nos définitions du nœud et de la déformation isotope, nous permet d'éviter la fusion des classes d'isotopie en une seule classe (équivalence de deux nœuds quelconques) ([1]).

Le théorème suivant, dont la démonstration est immédiate, fournit un critère nécessaire pour que deux nœuds appartiennent à des classes d'isotopie différentes :

I. C_1 *et* C_2 *étant deux nœuds de classes différentes et* $M_2 = h(M_1)$ *une homéomorphie dérivable, à dérivée continue, entre* C_1 *et* C_2, *il existe un couple* M'_1, M''_1 *de points de* C_1 *tel que les cordes correspondantes* $M'_1 M''_1$ *et* $M'_2 M''_2$ *soient parallèles* $[M'_2 = h(M'_1),\ M''_2 = h(M''_1)]$. Ceci a lieu quelle que soit la position relative des nœuds C_1 et C_2, et quelle que soit l'homéomorphie h, à dérivée continue. Lorsque les nœuds C_1 et C_2 sont de même classe, on trouve facilement des exemples pour lesquels l'énoncé est en défaut (par exemple deux cercles égaux dont les plans sont parallèles, les points se correspondant par égalité des arcs, avec une différence constante, non nulle, des angles au centre). Pour la démonstration, joignons chaque couple M_1, $M_2 = h(M_1)$ par le segment rectiligne $M_1 M_2$. Nous obtenons une bande de surface réglée s'appuyant sur C_1 et C_2. Sur chaque segment $M_1 M_2$ prenons le point μ qui partage ce segment dans le rapport $\lambda \in (0, 1)$. Les points μ forment une courbe fermée $\Gamma(\lambda)$, et cette courbe devra présenter des points multiples pour une valeur $\lambda = \lambda_0$, sans quoi C_1

et C_2 appartiendraient à une même classe d'isotopie, contrairement à l'hypothèse, car $\Gamma(\lambda)$ donnerait alors une déformation isotope de C_1 en C_2. Or, μ_0 étant un point multiple de $\Gamma(\lambda_0)$, par μ_0 doivent passer au moins deux segments $M'_1 M'_2$ et $M''_1 M''_2$. Le point μ_0 partage ces segments dans le même rapport λ_0, et l'on en déduit la similitude des triangles $M'_1 M''_1 \mu_0$ et $M'_2 M''_2 \mu_0$. Les cordes correspondantes $M'_1 M''_1$ et $M'_2 M''_2$ sont donc parallèles.

Si C_1 et C_2 ont même longueur L (ce qu'on peut toujours réaliser sans changement des classes d'isotopie, par une homothétie appliquée à l'un des nœuds) on pourra choisir h de manière que les points de même abscisse curviligne se correspondent sur C_1 et C_2. Pour chaque couple M'_1, M''_2, la longueur de l'arc $M'_1 M''_1$ sera alors égale à celle de l'arc correspondant $M'_2 M''_2$, et l'on a l'énoncé :

II. C_1 *et* C_2 *étant deux nœuds de même longueur, de classes différentes, il existe un couple* M'_1, M''_1 *de points de* C_1 *et un couple* M'_2, M''_2 *de points de* C_2, *tels que les cordes* $M'_1 M''_1$ *et* $M'_2 M''_2$ *soient parallèles et sous-tendent des arcs égaux.*

On doit remarquer que ce second énoncé, où l'homéomorphie h a été particularisée, pourra rester vrai pour des couples de nœuds de même classe. On se demande si le critère nécessaire offert par I est aussi suffisant pour que les nœuds soient de classes différentes, problème qui reste ouvert.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) *Voir* à ce sujet une remarque de H. SEIFERT-W. THRELFALL, *Lehrbuch der Topologie*, note 39, p. 329.

ÉLASTICITÉ. — *Sur les ondes ordinaires dans un milieu indéfini élastoplastique.* Note de M. **Jean Mandel**, présentée par M. Joseph Pérès.

Nous montrons que dans un milieu élastoplastique *à la limite d'écoulement*, il existe, pour toute direction de la normale à la surface d'onde trois célérités auxquelles correspondent trois directions rectangulaires pour le vecteur $[\vec{\gamma}]$ (discontinuité de l'accélération). Pour les ondes de charge, ces trois célérités ne dépendent que de la direction de la normale et sont au plus égales aux célérités des ondes élastiques pour cette direction. Pour les ondes de décharge, les trois célérités dépendent en outre de l'intensité de la discontinuité et sont comprises entre les célérités des ondes de charge et les célérités des ondes élastiques correspondantes.

u_i désignant les coordonnées de la vitesse d'un élément de matière, x_i les coordonnées d'espace, σ_{ij} les coordonnées du tenseur des contraintes, $v_{ij} = 1/2\ (\partial u_i/\partial x_j + \partial u_j/\partial x_i)$ celles du tenseur des vitesses de déformation, les équations de la dynamique et les relations entre contraintes et vitesses de déformation s'écrivent

$$(1)\qquad \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} - \rho \dot{u}_i = 0 \qquad (\rho,\ \text{masse volumique}),$$

$$(2)\qquad v_{ij} = \mathrm{L}_{ij,hk}\,\dot{\sigma}_{hk} + g(\sigma_{pq})\,f_{ij}\,\psi \qquad \text{si}\quad \psi > 0,$$

$$(3)\qquad v_{ij} = \mathrm{L}_{ij,hk}\,\dot{\sigma}_{hk} \qquad \text{si}\quad \psi < 0;$$

en posant

$$(4)\qquad \psi = f_{hk}\,\dot{\sigma}_{hk} \qquad (\text{vitesse de charge}).$$

Les $\mathrm{L}_{ij,hk}$ sont les compliances élastiques, pourvues des trois symétries :

$$(5)\qquad \mathrm{L}_{ij,hk} = \mathrm{L}_{ji,hk} = \mathrm{L}_{ij,kh} = \mathrm{L}_{hk,ij},$$

$g(\sigma_{pq})$ est positif, f_{ij} désigne la dérivée partielle $\partial f/\partial \sigma_{ij}$ du potentiel plastique $f(\sigma_{ij})$. On suppose que ce potentiel ne dépend que du déviateur des contraintes c'est-à-dire que $\sum_i f_{ii} = 0$.

L'indice 0 étant relatif à la région en avant, l'indice 1 à la région en arrière de l'onde, on a toujours $\psi_0 \geq 0$. Si $\psi_1 > 0$ on a une onde de charge, si $\psi_1 < 0$ on a une onde de décharge. Pour traiter simultanément les deux cas, nous poserons $\psi_1 = \varkappa\psi_0$ et considérerons $\varkappa$ comme donné. Des équations (2) ou (3) appliquées en avant et en arrière de l'onde on déduit alors, $[\varphi]$ désignant la discontinuité $\varphi_1 - \varphi_0$ d'une grandeur φ :

$$(6)\qquad [v_{ij}] = \mathrm{L}_{ij,hk}[\dot{\sigma}_{hk}] - \varepsilon g f_{ij}\,\psi_0, \qquad \text{avec}\quad \varepsilon = \begin{cases} 1 - \varkappa & \text{si}\quad \varkappa > 0, \\ 1 & \text{si}\quad \varkappa < 0. \end{cases}$$

D'autre part

$$(7)\qquad [\psi] = (\varkappa - 1)\,\psi_0 = f_{hk}[\dot{\sigma}_{hk}].$$

L'équation (6) s'écrit donc

$$[v_{ij}] = M_{ij,hk}[\dot{\sigma}_{hk}], \tag{8}$$

en posant

$$M_{ij,hk} = L_{ij,hk} + \frac{\varepsilon g}{1-\varkappa} f_{ij} f_{hk}.$$

Or $f_{ij} f_{hk}$ possède les trois symétries de $L_{ij,hk}$, donc aussi $M_{ij,hk}$. De plus t_{ij} désignant un tenseur symétrique quelconque, l'expression

$$M_{ij,hk}\, t_{ij}\, t_{hk} = L_{ij,hk}\, t_{ij}\, t_{hk} + \frac{\varepsilon g}{1-\varkappa}(f_{ij}\, t_{ij})^2 \tag{9}$$

est une forme quadratique positive des variables t_{ij}. Donc le tenseur M possède toutes les propriétés du tenseur des compliances L. Il en résulte qu'on doit trouver, comme pour un milieu élastique anisotrope, pour chaque direction de la normale à l'onde, trois célérités et trois directions de polarisation rectangulaires.

Effectivement en résolvant (6), (7), (8) par rapport aux $\dot{\sigma}_{ij}$, on obtient $\lambda_{ij,hk}$ désignant les coefficients d'élasticité :

$$[\dot{\sigma}_{ij}] = \lambda_{ij,hk}([v_{hk}] + \varepsilon g f_{hk} \psi_0) = \mu_{ij,hk}[v_{hk}],$$

avec

$$\mu_{ij,hk} = \lambda_{ij,hk} - \varepsilon g \frac{\lambda_{ij,pq} f_{pq} \lambda_{hk,rs} f_{rs}}{1-\varkappa+\varepsilon g \lambda_{\mu\nu,\sigma\tau} f_{\mu\nu} f_{\sigma\tau}}.$$

En tenant compte des conditions de compatibilité cinématique pour exprimer $[\partial\sigma_{ij}/\partial x_j]$, Ω désignant la célérité de l'onde, α_i les cosinus directeurs de sa normale, les équations (1) donnent alors

$$B_{ik}[\gamma_k] = \rho\Omega^2[\gamma_i], \tag{10}$$

en posant

$$B_{ik} = \lambda_{ij,hk}\, \alpha_j\, \alpha_h - r a_i a_k,$$

$$r = \frac{\varepsilon g}{1-\varkappa+\varepsilon g \lambda_{st,uv} f_{st} f_{uv}}, \qquad a_i = \lambda_{il,mn} f_{mn} \alpha_l.$$

Les quantités $\rho\Omega^2$ sont d'après (10) les valeurs propres S de la matrice B et les $[\vec{\gamma}]$ les vecteurs propres correspondants.

La matrice B est symétrique d'après les symétries de $\lambda_{ij,hk}$ Pour $r = 0$ elle se réduit à la matrice $A_{ik} = \lambda_{ij,hk}\, \alpha_j\, \alpha_h$ qui intervient dans le cas des ondes élastiques. Enfin puisque l'expression (9) est positive, il en est de même de la forme quadratique $B_{ik}\, x_i\, x_k = \mu_{ij,hk}\, \alpha_j\, x_i\, \alpha_h\, x_k$, donc les trois valeurs propres de B sont positives, d'où la propriété énoncée.

Prenons maintenant comme axes les directions propres de A et soit $A_1 \geqq A_2 \geqq A_3$ les trois valeurs propres de A. L'équation en S de B s'écrit

$$\begin{aligned} F(S) \equiv\; & (A_1 - S)(A_2 - S)(A_3 - S) \\ & - r[a_1^2(A_2 - S)(A_3 - S) + a_2^2(A_3 - S)(A_1 - S) + a_3^2(A_1 - S)(A_2 - S)] = 0, \end{aligned}$$

r étant positif :

$$(11) \qquad F(A_1) \leqq 0, \qquad F(A_2) \geqq 0, \qquad F(A_3) \leqq 0,$$

d'où

$$0 \leqq S_3 \leqq A_3 \leqq S_2 \leqq A_2 \leqq S_1 \leqq A_1.$$

Dans le cas des ondes de charge ($\varepsilon = 1 - \varkappa$) $r = r_1$ est indépendant de $\varkappa$, donc aussi les célérités et les vecteurs propres $[\vec{\gamma}]$.

Il n'en est pas de même dans le cas des ondes de décharge où $\varepsilon = 1$, $r = r_2(\varkappa) \leqq r_1$. En désignant par $F_1(S)$ et $F_2(S)$ les expressions de $F(S)$ pour $r = r_1$ et $r = r_2$, on a

$$r_1 F_2(S) - r_2 F_1(S) = (r_1 - r_2)(A_1 - S)(A_2 - S)(A_3 - S).$$

Donc, si $A'_1 \geqq A_2 \geqq A'_3$ sont les trois racines de $F_1(S)$:

$$F_2(A'_1) \geqq 0, \qquad F_2(A'_2) \leqq 0, \qquad F_2(A'_3) \geqq 0,$$

alors que

$$F_2(A_1) \leqq 0, \qquad F_2(A_2) \geqq 0, \qquad F_2(A_3) \leqq 0.$$

Ces inégalités montrent que les racines S_i de $F_2(S)$, fonctions de $\varkappa$, sont telles que

$$A'_i \leqq S_i \leqq A_i.$$

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Étude sur maquette des vrilles stationnaires et des sorties de vrille d'un avion à aile delta en fonction du rapport hauteur sur largeur de son fuselage, supposé à sections transversales elliptiques.* Note (*) de MM. **Jean Gobeltz** et **André Martinot-Lagarde**, présentée par M. Joseph Kampé de Fériet.

Des observations statistiques suggèrent une influence primordiale de la forme des sections transversales d'un fuselage d'avion sur les moments antivrille, spécialement pour les vrilles plates et rapides que présentent souvent les avions à aile delta. Une vérification en est faite en soufflerie verticale sur cinq maquettes de même voilure, avec des sections elliptiques, d'allongement variant de 1/2 à 2.

1. Les essais de vrille, que nous avons jusqu'ici faits en soufflerie verticale, et comparés le plus souvent possible à des essais sur avion grandeur, n'étudiant que des cas particuliers posés par l'industrie avec variation simultanée d'un grand nombre de données, nous avaient conduits seulement à quelques résultats de valeur statistique (1), (2). Les essais présentés ici ont été faits en faisant varier un seul paramètre.

2. Étudier la vrille d'un avion est déterminer, dans l'espace des points représentant la configuration des gouvernes, le domaine des vrilles stationnaires et celui des sorties de vrille acceptables. Les domaines cherchés dépendent des données dynamiques (masse, coordonnées du centre d'inertie, ellipsoïde principal d'inertie) et des données géométriques (forme de l'avion, spécialement forme de ses gouvernes). En particulier pour des avions à ailes droites et à fuselage court vers l'avant, Krüger (3) a comparé les moments antivrille de fuselages à parties arrière de formes différentes, Neihouse (4) a défini un paramètre caractérisant comment la gouverne de direction devient moins efficace du fait qu'elle est masquée. Pour des avions à fuselage long vers l'avant, Stone et Klimar (5) ont étudié l'influence des moments d'inertie.

3. Nous avons choisi comme variable un paramètre de forme des sections du fuselage, guidés par les remarques suivantes : *a.* des vrilles à rotation rapide et plates (l'axe longitudinal Ox_1 presque l'horizontal) sont observées, parmi les prototypes des cinq dernières années, pour des avions à voilures très différentes (ailes droites, en flèche, ou delta); *b.* des avions de voilures et de répartitions de masses voisines, avec fuselages longs, mais de sections différentes, font des vrilles d'attitude voisine, mais de vitesses de rotation très différentes et leurs aptitudes à sortir de vrille diffèrent beaucoup; *c.* l'adjonction de petites surfaces supplémentaires sous l'avant du fuselage, parallèles à Ox_1, est souvent très efficace pour diminuer la vitesse de rotation des vrilles plates et rapides et pour rendre la sortie de vrille acceptable.

4. Une maquette a été construite; elle représente au 1/22 un avion delta, sans empennage horizontal, dont la corde centrale de l'aile est $l=7,7$ m et la flèche de bord d'attaque 60°. Il y a cinq fuselages interchangeables, de même longueur $1,75\,l$; leur plan de symétrie horizontal est confondu avec le plan des cordes de l'aile. Les moments d'inertie sont les mêmes, avec $\sum mx_1^2 = 4\sum my_1^2$ (l'axe Oy_1 suivant l'envergure).

Les couples du fuselage sont des ellipses; à chaque abscisse *les grands axes des ellipses* sont égaux. Le seul paramètre variable d'un fuselage à l'autre est le rapport des axes verticaux aux axes horizontaux.

Fuselage n°...	(1).	(2).	(3).	(4).	(5).
Rapport $\frac{\text{hauteur}}{\text{largeur}}$.......	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	(circulaire)	$\frac{4}{3}$	2

5. Toutes les vrilles stationnaires obtenues sont à attitudes plates, les vitesses de rotation décroissent de (1) à (2) puis à (3); les fuselages (4) et (5) ne permettent aucune vrille stationnaire.

Les caractéristiques (valeurs ou intervalles) des vrilles stationnaires moyennes sont, à l'échelle de l'avion :

Fuselage n°...	(1).	(2).	(3).	(4) et (5).	Unités.
Assiette longitudinale...	0, +5	5	12	(Aucune vrille stationnaire)	Degré
Assiette transversale....	−5, +5	−8, +8	−12, +12		»
Durée d'un tour........	1,8	1,9	3		Seconde
Rayon de vrille.........	0,8	0,6	1,2		Mètre
Vitesse de descente.....	75	80	80		Mètre par seconde
Cap relatif............	180 ± 45	−45, +45	−90, +90		Degré

De ces valeurs, et en particulier de celles du cap relatif (angle entre la projection horizontale de l'axe longitudinal, orienté vers l'avant, et le rayon de vrille) on peut tirer l'angle entre la force aérodynamique et l'axe normal Oz_1. Pour (1) la force aérodynamique est inclinée vers l'arrière et elle fait un angle $\varphi = 50°$ avec Oz_1; pour (2) et (3) elle est inclinée vers l'avant et $\varphi = 25°$ pour (2), $\varphi = 15°$ pour (3). Une simplification usuelle, qui consiste à considérer que dans une vrille la force aérodynamique est normale au plan $Ox_1\,y_1$, n'est donc pas valable en ce cas.

6. La *gouverne de direction* est inefficace pour les cinq fuselages.

7. La *gouverne de profondeur* n'est jamais capable de faire passer à elle seule d'une vrille stationnaire à une sortie de vrille acceptable (à savoir une sortie en deux tours au plus pour le type d'avion considéré). De (1) à (2) et à (3), on constate une inversion dans l'effet de la profondeur : pour (1), si la profondeur passe de « à cabrer » à « à piquer », la vrille stationnaire s'établit plus vite et la vitesse de rotation atteinte est plus grande; pour (2) la profondeur a peu d'effet; pour (3) la vrille stationnaire est nettement favorisée par la position « à cabrer ».

8. La *gouverne de gauchissement* (ailerons), — la plus efficace, — n'est cependant jamais capable à elle seule de faire passer d'une vrille stationnaire plate et très rapide à une sortie de vrille acceptable.

Pour le fuselage (1), ailerons *contre*, les vrilles sont stationnaires, très plates et très rapides, quelle que soit la position de la profondeur; ailerons *neutres* les vrilles sont stationnaires, plates et rapides; ailerons *avec* on observe des vrilles très lentement instables.

Pour le fuselage (2), ailerons *contre*, les vrilles sont stationnaires, plates et rapides, quelle que soit la position de la profondeur; ailerons *neutres* les vrilles sont très lentement instables ou presque stationnaires; ailerons *avec*, les vrilles sont lentement instables et peuvent cesser sur agitations.

Pour (3), les différences avec (2) sont plus marquées que celles de (2) avec (1). Ailerons *contre*, les vrilles sont stationnaires et plates; elles sont assez rapides profondeur à cabrer, et beaucoup plus lentes profondeur à piquer; ailerons *neutres*, les vrilles cessent sur agitations; ailerons *avec*, on observe des sorties de vrille.

Pour (4), on peut au plus, ailerons *contre*, observer quelques tours d'une vrille instable et agitée.

Pour (5), on observe un refus de faire une vrille quelconque, même ailerons *contre*.

Le gauchissement conserve toujours le même sens d'action; on observe pour lui un décalage progressif des résultats; les formes extrêmes essayées sont assez différentes, pour qu'aucune configuration de (1) ne donne un résultat identique à aucune configuration de (5).

9. Les *sorties de vrille* de (1), (2) et (3) se font ailerons *avec*, celles de (1) et (2) profondeur à cabrer, celles de (3) profondeur à piquer. La sortie de (3) a seule une durée acceptable.

(*) Séance du 5 avril 1961.

(1) J. Gobeltz, *Ier Congrès international des Industries aéronautiques*, Paris, 1948; 80e *Congrès des Sociétés Savantes*, Lille, 1955, p. 31-40.

(2) A. Martinot-Lagarde, *De Ingenieur*, no 5, *Luchtvaarttechnick*, 2, 1949; *Technique et Science aéronautiques*, 3, 1953, p. 196-204; *Publ. scient. et tech. Min. Air*, no 353, Paris, 1959, p. 75 à 105.

(3) K. B. Krüger, *Ringbuch der Luftfahrttechnik*, 305, 15 mai 1949.

(4) A. I. Neihouse, Lichtenstein, H. Jacob et P. W. Pepoon, *N. A. C. A.*, T.N. 1045, 1946.

(5) R. W. Stone et W. J. Klinar, *N. A. C. A.*, T. N. 1510, 1948.

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Sur un procédé de photographie de la couronne solaire pendant les éclipses totales.* Note (*) de M. **Marius Laffineur**, M[lles] **Marie Bloch** et **Marianne Bretz**, présentée par M. André Danjon.

L'observation visuelle d'une éclipse totale de Soleil, avec ou sans l'aide d'instruments d'optique, révèle des détails de structure de la couronne solaire qu'on ne retrouve pas dans les photographies. Ce fait provient de l'importante variation radiale de la brillance coronale : à une distance du limbe égale à un rayon solaire, cette brillance est déjà 100 fois plus petite qu'au bord. L'intervalle des luminations accepté par une émulsion photographique est, exprimé par son logarithme, de l'ordre de 1,6 si l'on utilise la partie linéaire de la caractéristique de la plaque. Par suite, une photographie unique de la couronne ne montre de détails, à contrastes proportionnels, que dans l'intervalle compris entre deux rayons R_1 et R_2 pour lequel les logarithmes des brillances présentent une différence égale à 1,6. Pratiquement, si l'on se propose par exemple d'obtenir des détails à partir de 1,03 rayon solaire, la photographie sera sûrement sous-exposée au-delà de 1,6 rayon. De même, si le cliché montre la pointe d'un jet à 5 rayons, il montrera également une région blanche surexposée au-dessous de 3,8 rayons.

L'œil, au contraire, par son délicat mécanisme physiologique d'adaptation, perçoit les détails dans un bien plus large intervalle; c'est pourquoi les dessins de la couronne, bien que moins exacts, sont plus détaillés que les photographies.

Connaissant statistiquement la variation radiale de la brillance coronale d'après les tables expérimentales, on peut se proposer de réduire par un artifice instrumental l'intervalle des brillances dans une image étendue de la couronne fournie par un objectif photographique. Deux méthodes principales peuvent être envisagées :

a. à temps de pose constant, centrer sur l'image un « coin » absorbant à symétrie circulaire disposé contre la surface sensible. Un tel coin pourrait être réalisé par la méthode de Goldberg;

b. à temps de pose variable, on dispose un diaphragme tournant rapidement, centré également sur le centre de l'image solaire et découpé suivant une courbe polaire calculée empiriquement en partant des données statistiques sur la brillance coronale et de l'intervalle des luminations adapté aux propriétés de la couche sensible utilisée.

Pour une première expérience c'est cette seconde méthode, précise et rapide qui a été choisie et mise en œuvre par l'un de nous lors de la mission d'observation du Bureau des Longitudes du 3 juin 1954 (Suède). A cette époque, des nuages ont empêché les observations optiques. L'expérience a été renouvelée à l'Observatoire de Haute-Provence au cours de l'éclipse

totale de Soleil du 15 février 1961; deux clichés ont pu être obtenus. Ces documents, en cours de réduction par les procédés de la photométrie photographique, montrent au premier coup d'œil des détails très représentatifs de la structure coronale; on y distingue tout à la fois les protubérances et des jets coronaux de 4,4 rayons solaires. Les jets polaires Nord peuvent être suivis et mesurés jusqu'à 1,5 rayon. A la position 55° (Est) du pôle solaire une région sombre, de forme elliptique bien délimitée, entoure une protubérance. La structure apparente en arches des jets coronaux peut être suivie jusqu'à 1,2 rayon autour de la grande protubérance située à 302°.

Cette méthode ou ses dérivées mérite à notre avis d'être utilisée couramment pour l'observation, non seulement des éclipses habituelles, mais aussi comme complément de l'emploi du coronographe Lyot dans les satellites artificiels.

(*) Séance du 5 avril 1961.

(*Institut d'Astrophysique, Paris.*)

ASTROPHYSIQUE. — *La quatrième période de* RR Lyræ.
Note (*) de Mlle **Anne-Marie Fringant**, présentée par M. André Danjon.

L'effet de période secondaire et tertiaire varie en amplitude. Cette variation est périodique, avec une période de 6 200 cycles primaires, soit 3 500 jours.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que la période primaire P_0 de *RR Lyræ* était soumise à deux variations : 1° une variation aléatoire qui faisait l'objet de la Note; 2° une variation périodique : la période secondaire, égale à 72 P_0. Sur la première figure nous avions tracé les courbes-limites entre lesquelles la période secondaire fait varier les phases des milieux de montée. Ces lignes ont été tracées distantes de 0,048 P_0. Cette valeur a été obtenue par Walraven en 1947 ([2]) sur une moyenne de plusieurs cycles secondaires, ce qui élimine l'effet de troisième période (égale à 3 cycles secondaires ou 216 cycles primaires) qui fait osciller l'effet de période secondaire autour de 0,048 P_0 : entre 0,035 et 0,055 P_0 environ.

Il existe un phénomène de même nature dont l'effet est plus grand et qui est déjà visible sur la figure de la Note ([1]) : à certaines époques les points sont tous à l'intérieur de la zone délimitée par les deux courbes ($E \sim$ 10 000, 17 000, 24 000 et 35 000), à d'autres époques les points dépassent largement cette zone ($E \sim$ 8 000, 14 000 et 25 000). En supposant qu'il existe un autre minimum vers 30 000 et un autre maximum vers 20 000, on peut se demander si le phénomène est périodique. Dans cette hypothèse la période (la quatrième), serait de l'ordre de 6 000 P_0.

Après correction de la variation aléatoire de période primaire puis superposition de plusieurs cycles secondaires pour éliminer l'effet de période tertiaire, les amplitudes du phénomène observé sont mesurées pour chaque année de 1899 à 1953 et les phases calculées pour chacune de ces années par une formule

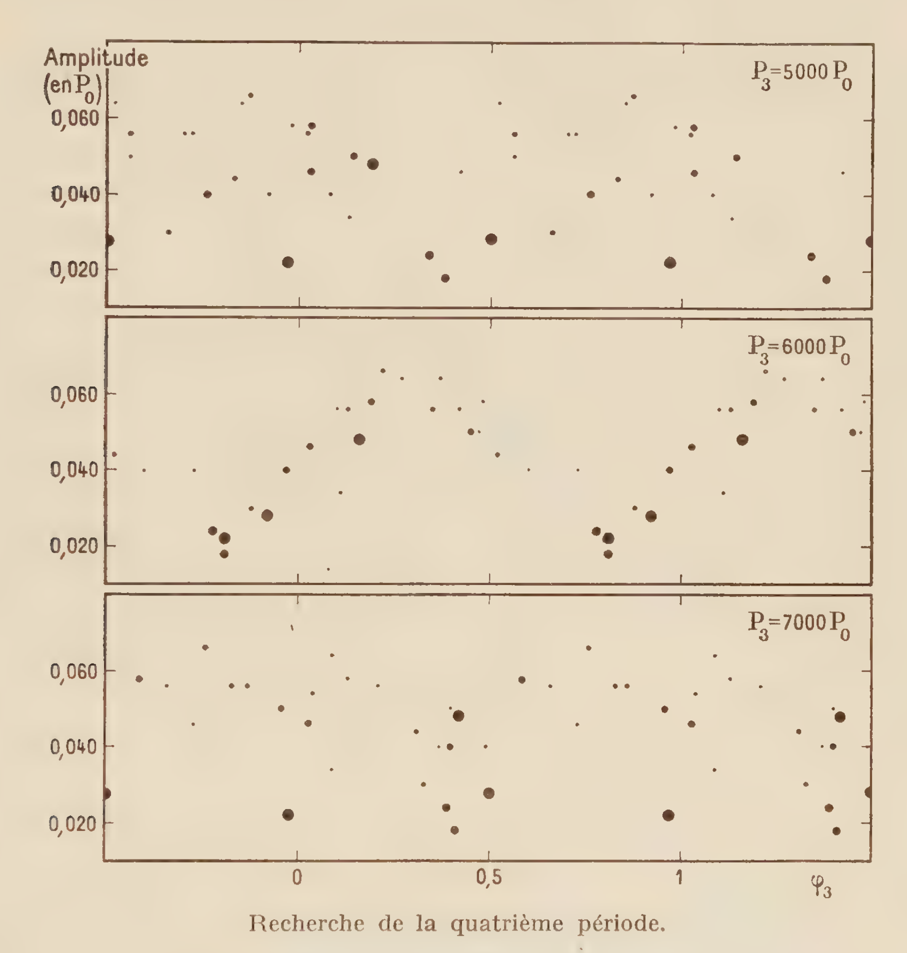
$$E \text{ moyen de l'année} = O + P_3(E_3 + \varphi_3),$$

où P_3 est la valeur de la quatrième période, O une époque-origine arbitrairement choisie, E_3 le nombre entier de quatrièmes cycles écoulés depuis cette origine, φ_3 la fraction de quatrième cycle écoulée depuis l'instant $O + P_3E_3$. Si le phénomène est périodique de période P_3, il aura la même amplitude pour des φ_3 égaux. Portons sur un graphique les amplitudes mesurées en fonction des φ_3 calculés. La figure montre les graphiques obtenus dans les hypothèses $P_3 = 5\,000\,P_0$, $6\,000\,P_0$ et $7\,000\,P_0$. Tandis que les points sont dispersés dans tout le plan des graphiques 5 000 P_0 et 7 000 P_0, ils se trouvent très localisés dans le graphique 6 000 P_0.

Le phénomène est donc périodique. Après divers essais on adopte la valeur

$$P_3 = 6\,200\,P_0 \pm 200\,P_0 = 3\,500 \text{ jours} \pm 120 \text{ jours} = 9,6 \text{ ans} \pm 0,3 \text{ an}.$$

En 1956, Detre [3] signale avoir trouvé un terme périodique de 4 000 jours dans ses observations des 15 dernières années. Il semble l'avoir obtenu



Recherche de la quatrième période.

Le diamètre des points est proportionnel au poids de la mesure.
Pour les gros points l'effet de période tertiaire est certainement éliminé.

par un procédé différent (comparaison de graphiques obtenus pour les milieux de montée et autres points caractéristiques de la courbe de lumière). Il s'agit probablement de la même période mais étudiée à partir de deux effets différents du phénomène.

(*) Séance du 5 avril 1961.

(1) A. M. FRINGANT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3121.

(2) TH. WALRAVEN, *B. A. N.*, 11, 1949, p. 17.

(3) L. DETRE, *Vistas in Astronomy*, 2, 1956, p. 1162.

(*Institut d'Astrophysique, Paris.*)

GÉOGRAPHIE-NAVIGATION. — *Quelques précisions sur les « Roches Salamanca » (Kerguelen).* Note (*) de M. **Robert Genty**, transmise par M. Donatien Cot.

Dans le courant de l'année 1850, les officiers du voilier britannique *Salamanca*, eurent l'occasion de reconnaître dans les parages Sud de l'île de Kerguelen, la présence de rochers qu'ils nommèrent « Roches Salamanca ». En fait, les cartes de l'Amirauté britannique de l'époque représentant la grande Terre Australe appelée souvent alors île de la Désolation, portaient bien l'indication de ces roches mais avec la réserve : « Existence douteuse ».

Cette réserve devait faire place à la suppression pure et simple de toute mention cartographique les concernant après le voyage scientifique du *Challenger* en 1874. En effet, l'État-Major de ce navire particulièrement bien équipé cependant, ne repéra pas le banc de roches.

Il fallut attendre l'an 1913 pour que le Commandant Loranchet, à bord du petit bateau à voile français *La Curieuse*, retrouve en quelque sorte les « Roches Salamanca » et les place sur la carte, avec les moyens relativement rudimentaires dont il disposait. Il qualifia d'ailleurs lui-même de « position douteuse » leurs coordonnées géographiques ainsi mesurées.

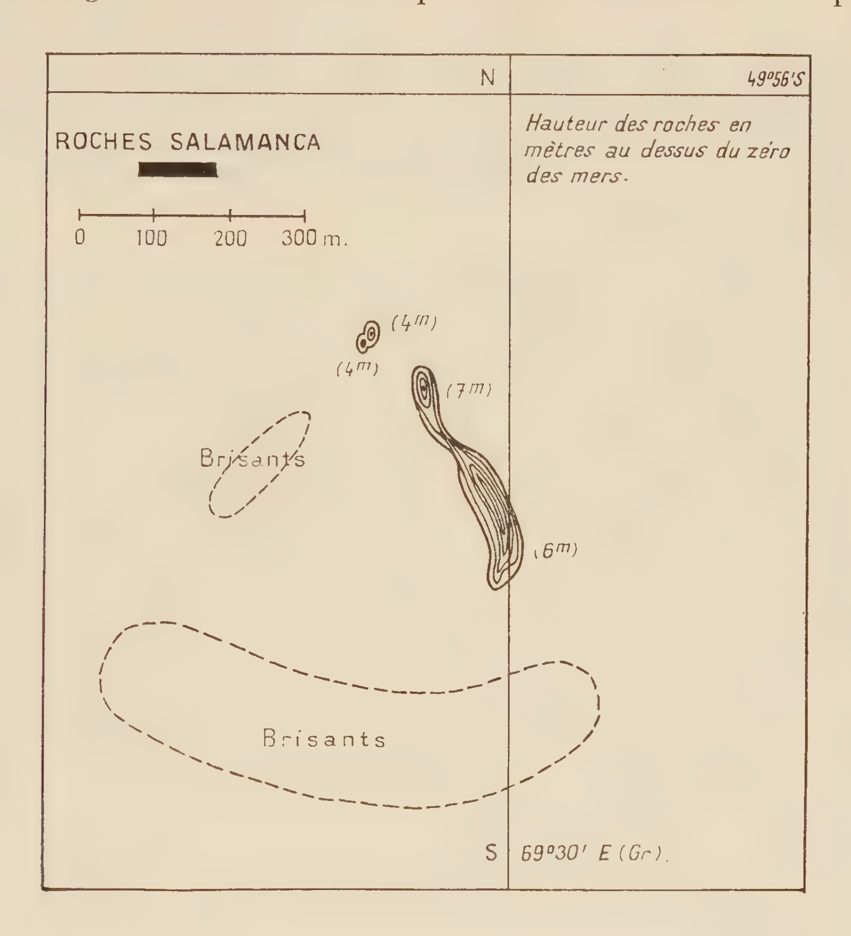
Le *Bougainville*, aviso de la Marine Nationale entreprit en 1939 une expédition scientifique dans les Terres Australes Françaises, qui permit de préciser la valeur de ces coordonnées, soit

$$\varphi = 49^\circ 55',4\ \mathrm{S}, \qquad G = 69^\circ 28',6\ \mathrm{E}\ (\mathrm{Gr.}).$$

Cependant, malgré les voyages maritimes de plus en plus fréquents dans les eaux de Kerguelen, on n'entendit plus parler des « Roches Salamanca ». Aussi bien les *Instructions Nautiques* disent, page 402, premier alinéa du chapitre (*Ilots et dangers du large*) : Les rochers Salamanca à environ 18 milles dans le Sud de la presqu'île Gallieni... ne sont placés qu'approximativement sur les cartes.

L'ensemble de ces considérations conduisit le Commandant Loranchet à demander au cours de l'été 1957 à l'auteur de cette Note, de profiter de son voyage à Kerguelen au mois de novembre suivant à bord du *M. S. Gallieni* pour tenter de faire définitivement la lumière sur cette question. Ce navire, venant de l'archipel des Crozet, atteignit les parages Sud de Kerguelen le 14 novembre 1957 vers 4h00 du matin (heure du fuseau de Kerguelen). A 5h00 il mit le cap au 121 pour passer légèrement au Nord de la position des « Roches Salamanca » telle qu'elle est indiquée sur la carte 5748 du Service Central Hydrographique de la Marine. Le temps

était spécialement beau avec de grandes étendues de ciel clair. La mer était absolument plate. Le contact radar était constamment maintenu avec la côte Sud de Kerguelen. La navigation du *Gallieni* avait été particulièrement soignée. Vers 6^h00, on aperçut des roches et des brisants, loin devant et légèrement à tribord. La position du *Gallieni* fut alors précisée



à nouveau et les photographies suivantes furent prises entre 6^h30 et 7^h00, alors que le sondeur indiquait 175 m de profondeur :

— trois photos à une distance radar de 1,5 mille marin des roches, dans l'azimut 170, navire route au 121;

— une photo : à 6^h45, dans le 180, le navire se déroute à cet instant pour passer du cap 121 au cap 66 afin de se diriger vers la passe Royale;

— une photo : dans le 220, navire route au 66;

— une photo : dans le 230, navire route au 66.

L'appareil photographique employé était un altiphot de l'Armée de l'Air française, dont la distance focale est de 200 mm.

Une construction graphique élémentaire dictée par les données ci-dessus a permis de définir la position de points caractéristiques du plateau rocheux,

en particulier celle du sommet le plus élevé qu'on pourra considérer en première approximation comme le point de référence du banc de roches. Les coordonnées géographiques de ce point sont :

$$\varphi = 49°56',2\ \mathrm{S}, \qquad G = 69°29',8\ \mathrm{E\ (Gr.)}.$$

Ces nombres sont donnés à 1/10e de minute d'arc près, marge de précision dans laquelle s'inscrit d'ailleurs les mesures radar faites à 100 m près. Une restitution approchée des six photos basée sur le point de référence donne l'image ci-dessous de la répartition des roches et des brisants.

(*) Séance du 27 mars 1961.

CHRONOMÉTRIE HERTZIENNE. — *Variation diurne de la durée de trajet des ondes myriamétriques.* Note (*) de MM. **Bernard Decaux** et **André Gabry**, présentée par M. André Danjon.

L'enregistrement continu de la phase des émissions de fréquences étalon de Rugby (GBR) et Panama (NBA) met en évidence une variation entre la nuit et le jour, fonction de la distance. Les variations au lever et au coucher du Soleil ont une allure caractéristique; divers phénomènes géophysiques récents ont produit des perturbations remarquables.

Nous enregistrons en permanence depuis deux ans la phase des ondes reçues de l'émetteur de Rugby (GBR) sur 16 kHz dans le but de comparer notre étalon atomique de fréquence à jet de césium « atomichron » à ceux des laboratoires des autres pays [1]. Depuis la mise en service permanente de l'émetteur de Panama sur 18 kHz en juillet 1960, nous enregistrons également sa phase. Ces mesures sont effectuées par rapport à un oscillateur étalon à quartz lui-même comparé deux fois par jour à l'atomichron. Il est ainsi possible de suivre avec une grande sensibilité les variations de la phase des ondes reçues (c'est-à-dire de la durée de leur trajet) et d'étudier l'influence des conditions de propagation, en particulier en fonction de l'heure; il est facile de lire sur les enregistrements des décalages de phase représentant 1 μs dans la durée du trajet des ondes. Ces études ont une très grande importance, non seulement pour la comparaison des étalons atomiques, mais aussi dans tous les domaines où intervient cette durée de trajet, en particulier pour la transmission de repères de temps de très haute précision, ou pour les systèmes de radionavigation et radioguidage à grande distance utilisant des comparaisons de phase.

Les courbes représentant les variations de phase sont évidemment légèrement différentes d'un jour à l'autre, mais il est possible de tracer des courbes moyennes montrant l'évolution diurne de la phase dans les conditions les plus courantes. La figure 1 représente ces courbes moyennes pour les émissions de Rugby et Panama reçues à Bagneux; les remarques suivantes peuvent être faites à leur sujet. D'une façon générale la durée d'un trajet de nuit est plus longue que celle d'un trajet de jour; la différence entre ces deux valeurs est en moyenne de l'ordre de 10 μs pour Rugby et 70 μs pour Panama; elle peut évoluer légèrement avec les saisons. Le passage d'une valeur à l'autre au lever et au coucher du Soleil s'effectue par des variations plus ou moins agitées et souvent non continues. Il faut d'abord souligner que le lever du Soleil (ou son coucher) a lieu pratiquement à la même heure à Bagneux et à Rugby, mais qu'entre Bagneux et Panama il existe un décalage d'environ 5 h 30 m; les phénomènes transitoires sont donc étalés sur cette durée. Un fait remarquable est leur manque

de symétrie; au lever du Soleil, il se produit pour Rugby une variation brutale et alternée de la durée du trajet, alors que le retour à la valeur de nuit est progressif. De même, au lever du Soleil, la durée de trajet des ondes provenant de Panama diminue par quatre ou cinq bonds, souvent marqués par des retours en arrière; au contraire, ces bonds sont rares au coucher du Soleil.

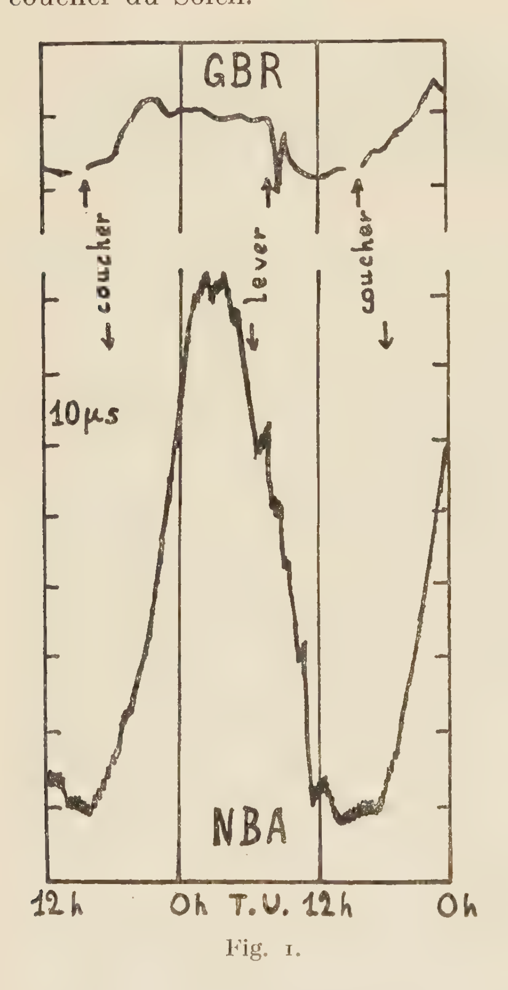


Fig. 1.

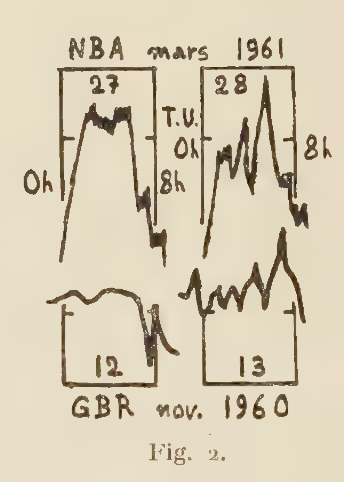


Fig. 2.

Il est intéressant d'examiner comment l'amplitude de la variation de durée de trajet entre la nuit et le jour change en fonction de la distance séparant l'émetteur du récepteur. Cette amplitude a déjà été étudiée et estimée pratiquement proportionnelle à la distance lorsque celle-ci dépasse environ 3 000 km ([2]). Les valeurs obtenues pour Panama à Bagneux, 70 μs pour 8 700 km, ainsi qu'à la Turbie (Alpes-Maritimes), 75 μs pour 9 200 km, comparées à celle qui a été déterminée à Cambridge (Massachusetts), 30 μs pour 3 800 km, sont à peu près en accord avec cette proportionnalité. Pour les distances moyennes comme celle de Rugby à Paris, 10 μs 460 km, ou Rugby à la Turbie, 20 μs 1200 km, la combinaison de l'onde directe et de l'onde ionosphérique introduit des complications.

Les perturbations ionosphériques causées par les éruptions solaires influent naturellement sur la durée de trajet des ondes myriamétriques ([3]). Nous avons pu observer ces phénomènes lors de la perturbation du 12 novembre 1960 (qui produisit une aurore polaire visible à Paris) et des jours suivants, ainsi que lors de la récente perturbation commencée le 26 mars 1961. Le 16 novembre entre 8 h et 13 h T.U. s'est produite une diminution anormale de la durée de trajet pour Rugby (GBR) atteignant 15 µs. De 10 h à 12 h T.U. le 26 mars, la durée du même trajet a été diminuée d'environ 40 µs, le début et la fin du phénomène étant brusques; en même temps la durée de trajet pour Panama (NBA) a été également diminuée, d'environ 30 µs, mais le retour à la normale a été graduel. Le 13 novembre, entre minuit et le lever du Soleil, la durée pour GBR a subi plusieurs variations alternées à la cadence d'environ 2 h. Le 28 mars, pendant la même période, NBA a présenté des variations dont l'allure et la cadence étaient analogues à celles du 13 novembre. La figure 2 montre cette similitude.

L'éclipse totale de Soleil du 15 février 1961 nous a permis de comparer les conditions particulières de propagation qui en résultaient avec les conditions normales. Une prochaine publication rendra compte de ces expériences.

(*) Séance du 5 avril 1961.

([1]) B. Decaux et A. Gabry, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2165.

([2]) J. R. Wait, *Proc. Inst. Radio Engrs*, 47, 1959, p. 998.

([3]) J. A. Pierce, *J. Geophys. Res.*, 61, 1956, p. 475.

(*Centre National d'Études des Télécommunications, Département Fréquences, Bagneux.*)

THERMOCINÉTIQUE. — *Sur quelques complications possibles dans les phénomènes de conduction de la chaleur.* Note de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Gustave Ribaud.

1. Reprenant des recherches inaugurées par deux Notes anciennes (1), nous avons indiqué dans une Note plus récente (2), puis discuté dans deux nouvelles Notes (3), le remplacement nécessaire de l'ancienne équation de la chaleur par une équation de type dit « des télégraphistes »; équation imposée par l'*inertie* que confère forcément au phénomène de conduction le processus mécanique explicité par la théorie cinétique; C. Cattaneo avait déjà proposé la même équation obtenue, mais seulement dans le cas des gaz, en conséquence d'une deuxième approximation de la théorie de Maxwell. En fait, nous pensons qu'une considération qualitative, en elle-même incontestable, est momentanément préférable, dans son imprécision, à un mécanisme trop bien défini se prêtant difficilement à une théorie rigoureuse (dans le calcul complétant celui de Maxwell, on ne tenait compte que de la vitesse prépondérante des molécules, et l'on ne prêtait pas attention au trouble apporté par le flux de chaleur à la distribution maxwellienne des vitesses).

La nouvelle équation s'écrit, τ étant une constante de temps très courte :

$$\lambda T_{xx} = c\rho T_t + \tau c\rho T_{tt},$$

la loi de Fourier étant remplacée par la loi, introduisant l'inertie

$$\lambda T_x = \varphi + \tau\varphi_t.$$

Imaginons donc qu'un flux calorique, de densité φ_0, tombe sur un conducteur en repos thermique. A la surface de séparation, la densité de flux a la valeur constante φ_0, donc $(T_x)_0$ a la valeur imposée φ_0/λ. A l'intérieur du solide, près de la surface, φ était nul initialement et tendait à égaler φ_0; φ_t a donc une valeur importante, et φ, différence de φ_0 et de $\tau\varphi_t$, est nettement plus faible que ne le prévoyait l'ancienne théorie; et, à cause de la conservation de la chaleur, ces régions devront par suite connaître un échauffement exceptionnel. Il est vrai que ce phénomène serait sans portée pratique, son ampleur devant être en rapport avec la petitesse de τ, et sa durée, éphémère.

2. Mais si le conducteur reçoit un *rayonnement*, il en va tout autrement. L'énergie arrive sous forme électromagnétique, et c'est l'*absorption* par la matière conductrice qui la transforme en énergie thermique, laquelle est seule soumise à l'équation de la conduction. Voici comment on peut se représenter les choses :

Le coefficient k d'absorption étant fini, on considérerait que le flux énergétique, de densité φ_0, ne serait saisi que par certaines molécules

absorbantes, lesquelles prennent ce que peut capter, sur le front d'onde, leur section efficace. Et bien entendu, ces molécules sont seules à participer au phénomène de conduction, comme étant seules porteuses de chaleur. La conductivité λ serait donc, en chaque point, proportionnelle au taux d'énergie absorbée à la profondeur x, soit $(1 - e^{-kx})$. On retrouve ainsi, d'un point de vue tout différent, l'idée émise par nous antérieurement [1] d'une conductibilité non établie immédiatement. D'autre part, le mouvement des molécules actives, origine de la conduction, est gêné par la présence des autres. On est ainsi conduit à écrire

$$\lambda = \lambda_0 \frac{1 - e^{-kx}}{1 + a e^{-kx}}. \tag{1}$$

Quand l'absorption est totale, on retrouve la valeur λ_0 habituelle.

Cela étant, la chaleur résultant de l'absorption voit son mouvement commandé par l'équation de la chaleur (que nous prenons, bien entendu, sous sa forme ancienne) avec un *second membre* correspondant à une densité dissipée dans la masse et égale à $k\varphi_0 e^{-kx}$, équation qui s'écrit, en état de régime :

$$\frac{d}{dx}\left(\lambda \frac{dT}{dx}\right) = -k\varphi_0 e^{-kx},$$

ce qui s'intègre une première fois, en

$$\lambda T_x - C = \varphi_0 e^{-kx}.$$

Le premier membre devant se réduire à $-\varphi_0$ pour x grand, c'est que la constante C vaut $-\varphi_0$. On écrira donc

$$\lambda T_x = -\varphi_0 (1 - e^{-kx}), \tag{2}$$

et en remplaçant λ par son expression (1), on obtient

$$T_x = -\frac{\varphi_0 (1 + a e^{-kx})}{\lambda_0}. \tag{3}$$

Ce qui veut dire que, sur une faible épaisseur en rapport avec l'opacité du conducteur pour le rayonnement reçu — et ceci fournit un éventuel contrôle expérimental — il y a un notable *accroissement* de température, comme s'il y avait à traverser une pellicule résistante.

Le raisonnement ci-dessus, de caractère quasi *statique*, suppose que le flux incident est faible; il est vraisemblable que l'effet disparaîtrait pour les flux considérables.

(1) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 43 et 114.
(2) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3154.
(3) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2103; 248, 1959, p. 75.

THERMODYNAMIQUE. — *Détermination de la chaleur et de l'entropie de fusion de la fluorine, par la méthode cryométrique à haute température* (> 1 400° C). Note (*) de M. **François Delbove**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Le but du présent travail fut essentiellement d'étendre le champ d'investigation des études cryométriques à des milieux salins ignés fusibles à des températures non encore atteintes jusqu'à présent.

Pour cela, il nous fallait utiliser un sel à température de fusion nettement plus élevée que celles des autres substances étudiées jusqu'à présent. Nous avons choisi la fluorine CaF_2 dont la température de fusion dépasse 1 400° C.

Les conditions de haute température et l'agressivité du milieu étudié ont nécessité la mise au point préalable d'un appareillage nouveau dont nous parlerons plus en détail dans une autre publication et dont nous ne mentionnerons ici que quelques points essentiels :

a. par suite de l'oxydabilité non négligeable de CaF_2, nous avons travaillé en atmosphère d'argon purifié, moyennant quoi nous n'avons pas observé d'oxydation cryométriquement décelable;

b. les éléments en contact direct avec le bain, à savoir le protège-couple et le creuset, ont été réalisés en platine rhodié à 10 % qui résiste fort bien à l'attaque;

c. comme indicateur thermométrique, nous avons choisi le couple platine rhodié 6 %-platine rhodié 30 % qui est suffisamment sensible et s'est avéré fidèle dans le temps : à cette haute température, il nous a donné des résultats d'une reproductibilité supérieure au 1/10e de degré pendant la durée de plusieurs manipulations;

d. les pièces réfractaires (couvercles) sujettes à un contact éventuel avec le sel ont été réalisées en zircone frittée qui reste inaltérée, contrairement à l'alumine frittée.

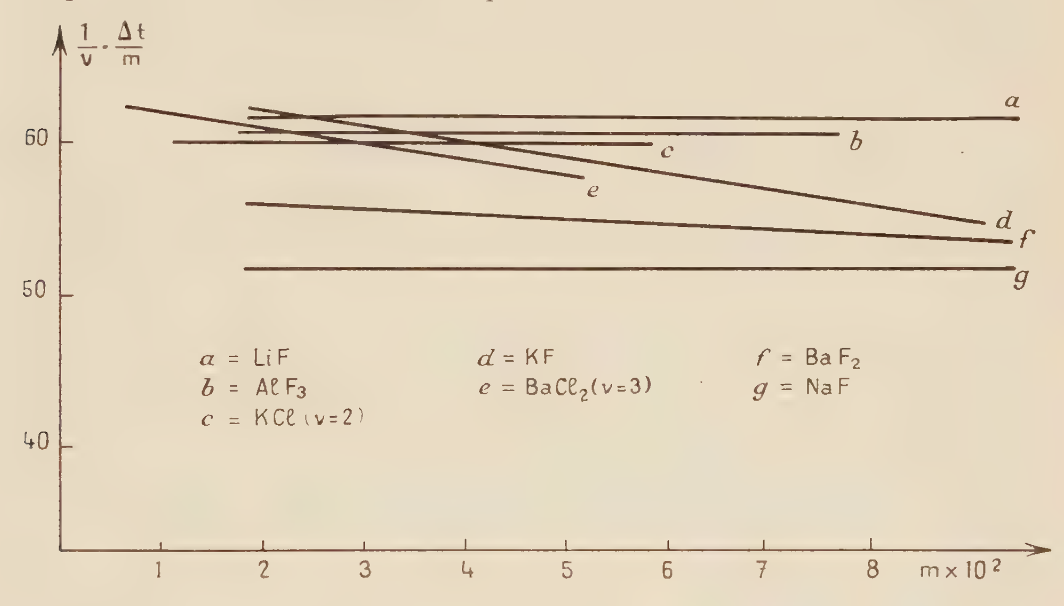
Nous avons utilisé une fluorine pure à 99,4 % avec laquelle nous avons trouvé un point de fusion égal à 1410° C (Bukhalova et Bergmann : 1 411° C; Naylor : 1 418° C) (1), (2).

Ce sel, qui n'est pas sensiblement volatil jusqu'à 40° au-dessus de son point de fusion (perte en poids d'environ 0,5 % après 5 h de chauffage au-dessus de 1 410° C, ce qui constitue une erreur négligeable), donne de légères et constantes surfusions, de telle sorte que nous avons été amené à prendre, comme température d'apparition du cristal, le dôme de surfusion, dont la reproductibilité était égale ou supérieure au 1/10e de degré.

A cette température élevée, la volatilité du corps dissous, en l'espèce un halogénure alcalin ou alcalino-terreux, ne peut être *a priori* négligée. Nous avons procédé de telle manière et vérifié que :

a. il n'y avait pas de perte de soluté par évaporation au moment de son introduction dans le bain;

b. les solutions ainsi réalisées ne voyaient pas leur concentration changer au cours du temps (stabilité de la température d'apparition du cristal), du moins pour les faibles dilutions; pour les solutions de concentrations plus élevées, nous avons constaté, d'une façon variable d'ailleurs, que les points de fusion remontaient légèrement au cours du temps, probablement par suite d'une volatilisation lente et partielle d'un constituant du bain (?), auquel cas nous cessions d'aller plus loin.



Dans la détermination des chaleurs de fusion, c'est-à-dire plus directement de la valeur : $\lim (\Delta t/m)_{m=0}$, il est nécessaire d'avoir une extrapolation à la limite précise, ce qui requiert l'emploi de solutés donnant *a priori* des solutions idéales, c'est-à-dire *pratiquement* une horizontale dans le diagramme de Raoult.

C'est pourquoi nous avons essentiellement utilisé comme corps dissous des halogénures alcalins et alcalino-terreux, car nous estimions *a priori* qu'ils devaient donner de telles solutions, et un clivage total (en solution diluée).

Les résultats obtenus avec les différents halogénures dissous sont représentés sur la figure où :

ν est le nombre de particules étrangères au solvant que donnerait le le corps dissous supposé totalement clivé;

Δt est l'abaissement du point de fusion, en degrés;

m est la molarité du corps dissous.

On peut constater que AlF_3, KCl et LiF donnent, jusqu'aux concentrations étudiées, des horizontales qui fournissent, par extrapolation, une valeur limite de $\Delta t/m$ située entre 60 et 62.

KF et $BaCl_2$ donnent des obliques qu'il est difficile d'extrapoler et dont nous ne tiendrons pas compte.

Les valeurs plus basses obtenues avec BaF_2 et NaF sont, sans doute, dues à la formation de cristaux mixtes avec CaF_2. Pour BaF_2, le fait a été signalé [3]. Mais pour NaF, il n'en est rien, même dans la littérature récente [4]. (Il y a peut-être un domaine très étroit de cristaux mixtes qui est resté inaperçu?) Nous n'avons pas non plus tenu compte de ces valeurs, car la valeur maximale est la meilleure.

Si nous prenons comme valeur limite de $(\Delta t/m)$ le nombre 61, et comme température de fusion 1 683° K, nous obtenons, pour L_f et pour S_f, d'après les formules

$$L_f = \frac{M}{1000}\,\frac{RT_f^2}{J\left(\dfrac{\Delta t}{m}\right)_{m=0}} \qquad \text{et} \qquad S_f = \frac{L_f}{T_f} = \frac{M}{1000}\,\frac{RT_f}{J\left(\dfrac{\Delta t}{m}\right)_{m=0}}$$

$$\text{pour 1 mole}\left\{\begin{array}{l} L_f = 7\,250 \pm 350 \text{ cal} \quad \text{(valeur de l'erreur théorique)}, \\ S_f = 4{,}3 \pm 0{,}2, \qquad \frac{1}{3} S_f \neq 1{,}4. \end{array}\right.$$

En résumé, nous avons établi une technique de cryométrie à des températures non encore atteintes jusqu'à présent, c'est-à-dire que nous sommes arrivé effectivement à estimer des dépressions de température de l'ordre du 1/10e de degré au-dessus de 1400°C.

Nous nous sommes servis de cette technique pour déterminer avec une précision satisfaisante la chaleur et l'entropie de fusion de CaF_2.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) Bukhalova et Bergmann, *J. Gen. Chim. U. R. S. S.*, 21, 1951, p. 1570.

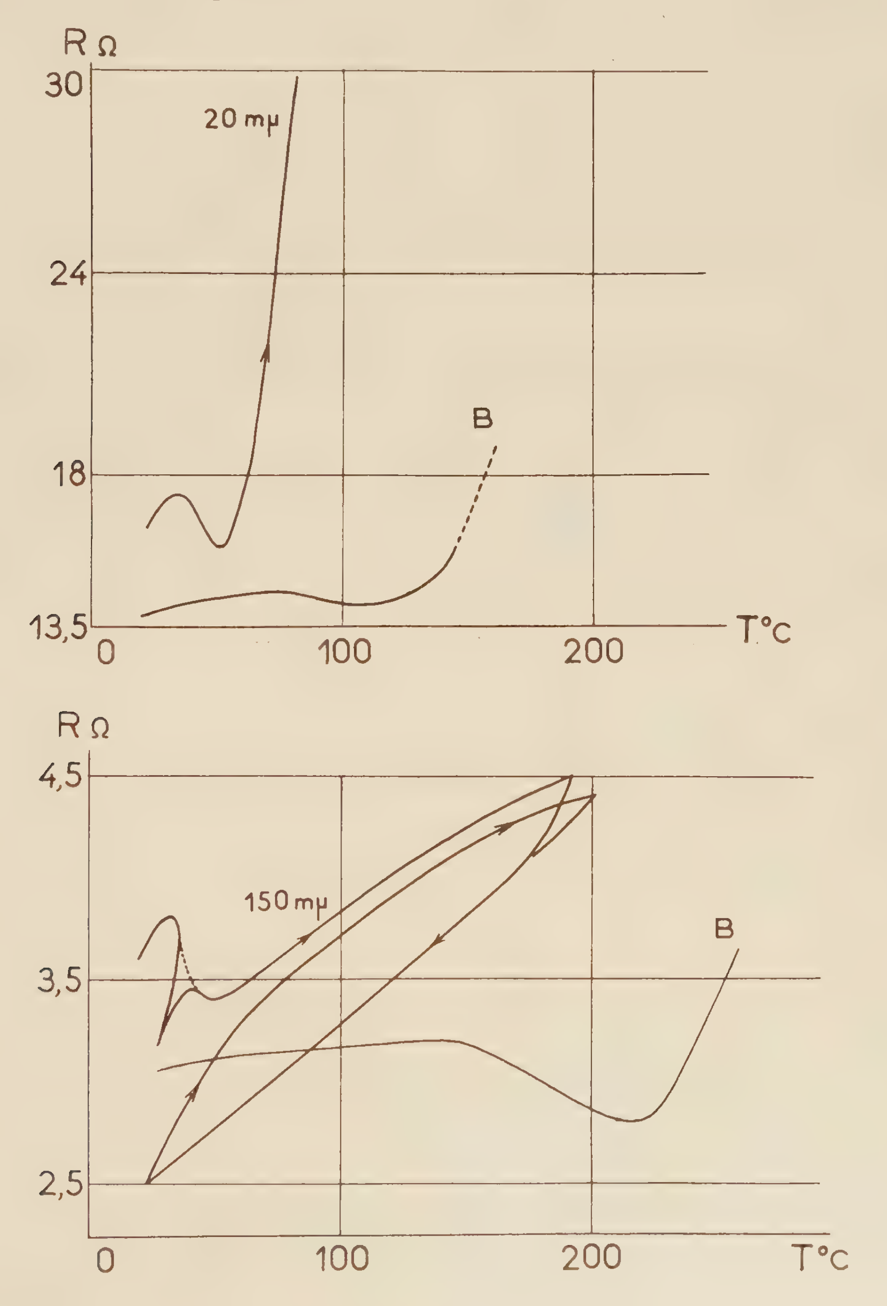
(2) Naylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 150.

(3) Ishaque, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1952, p. 127.

(4) Tusida, Mori et Imamura, *J. Soc. Chim. Ind. Japan*, 36, 1933, p. 178.

COUCHES MINCES. — *Au sujet de l'influence de la température sur la résistivité des lames minces d'argent.* Note (*) de MM. **Jean Savornin**, **Albert Donnadieu** et Mme **France Savornin**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous avons étudié en fonction de la température les variations de la résistance de lames minces d'argent, déposées sur verre ou sur silice par vaporisation thermique. Les mesures se font dans le vide même où les



lames ont été préparées, après la fin de leur évolution spontanée (c'est-à-dire, 15 à 20 h après leur formation). La vaporisation est faite sur un support à la température ambiante (20 à 25° C).

Les épaisseurs sont mesurées par une méthode chimique (dosage colorimétrique de la quantité d'argent déposé sur une aire connue); elles vont de 20 à 430 mμ.

Toutes les lames, *sans exception*, montrent au cours du premier échauffement un maximum de résistance, suivi d'un minimum, pour des températures toujours comprises entre 20 et 70° C : les figures montrent les courbes obtenues pour deux lames d'épaisseurs 20 et 150 mμ. Pour cette dernière, nous avons arrêté l'échauffement entre le maximum et le minimum de la courbe, refroidi la lame, puis réchauffé de nouveau : nous avons alors retrouvé la branche descendante, peu avant le minimum.

Après le minimum, la résistance augmente régulièrement avec la température, d'autant plus rapidement que la lame est plus fine. Si, après une augmentation modérée de la résistance (lame assez épaisse), on fait diminuer la température, on observe une diminution de la résistance, avec effet d'hystérésis.

Nous avons porté sur les figures, à la même échelle, les courbes (B) obtenues par Braunsfurth [1] sur des lames minces d'argent (préparées par pulvérisation cathodique), qu'il sortait du vide pour y fixer des électrodes : malheureusement, les épaisseurs même approximatives ne sont pas déterminées. On remarque l'anomalie que nous signalons, mais elle occupe un domaine de températures plus élevé et plus étendu.

Signalons que A. Devenyi [2], pour des lames d'argent vaporisées sur un support à — 130° C, observe parfois un minimum suivi d'un maximum, avec des variations très importantes de la résistance.

(*) Séance du 5 avril 1961.

(1) G. Braunsfurth, *Ann. Physik*, 9, 1931, p. 385.

(2) A. Devenyi, *Stud. Cerc. Fiz. Roman.*, 10, nº 4, 1959, p. 807.

ÉLECTRONIQUE. — *Réalisation d'un Maser à rubis utilisant un pompage par transrelaxation.* Note (*) de MM. **Roger Buisson**, **Raymond Chicault**, **Denis Descamps**, **Jean Galland** et **Michel Soutif**, transmise par M. Louis Néel.

Un amplificateur quantique à rubis, fonctionnant sur une fréquence de signal située dans la bande des 3 000 MHz, est réalisé dans des conditions qui permettent le pompage du niveau inférieur par transrelaxation. Les conditions de fonctionnement sont étudiées et les performances atteintes décrites.

Dans le but de vérifier les conclusions de la précédente Note [1], un amplificateur quantique utilisant la transrelaxation dans un des cas décrits a été construit à partir d'un cristal de corindon dopé au chrome (rubis) et a été utilisé dans les conditions telles que l'énergie des photons de pompage $E = E_2 - E_3 = E_1 - E_2$ (*voir* la figure 3 de la première Note). Dans ces conditions tout se passe au point de vue de l'énergie disponible pour l'amplification à la fréquence correspondant à ε, comme si le pompage s'effectuait directement à l'énergie 2E correspondant à l'égalisation des populations extrêmes ($N_1 = N_3$) bien que de telles transitions indirectes ne soient pas possibles.

Le cristal (volume de l'ordre de 3,5 cm^3) est orienté de telle sorte que son axe fasse avec le champ continu un angle θ compris entre 0 et 12° suivant la fréquence de signal ε désirée (bande S autour de 3 000 MHz); l'intensité du champ H_0 est alors ajustée à la valeur correspondante située au voisinage de 1000 Oe. Le cristal est placé au fond d'une cavité semi-coaxiale résonnant sur le mode fondamental pour les photons ε et sur un mode plus élevé pour les photons de pompage E (dans la bande X des 9 000 MHz). Il est possible d'accorder indépendamment cette seconde résonance par le jeu d'un demi-disque de téflon.

Les couplages à la fréquence de pompage (alimentation en guide d'onde) et la fréquence de signal (connexion en coaxial) sont réglables en cours de fonctionnement. La surtension de la cavité à 3 000 MHz est, à vide, de l'ordre de $Q_0 = 11\,000$.

L'ensemble est immergé dans un cryostat à hélium et le contrôle de la pression de vaporisation permet de régler la température entre 4,2 et 1,5° K. Toutes les liaisons de la cavité avec l'extérieur sont en acier inoxydable mince. Un siphon incorporé permet la recharge du cryostat qui, en service, consomme environ 0,4 l d'hélium liquide à l'heure.

Concentration du cristal. — La largeur de raie est très sensible à la concentration en ions chrome et, par suite, la transrelaxation en est très affectée. Nous avons vérifié que pour des concentrations trop faibles (0,005 %) le fonctionnement n'est plus possible, la probabilité du phénomène deve-

nant sans doute trop petite et les Q magnétiques trop grandes. Il en est de même pour les concentrations trop fortes (0,2 %), d'autres transrelaxations parasites et défavorables apparaissant. Une bonne valeur de dopage est autour de 0,07 % en ions.

Accord. — Les conditions d'accord sur une fréquence de signal comprise entre 2 880 MHz ($\theta = 0^o$) et plus de 3 200 MHz sont résumées par la figure 1. Cependant, grâce au fait que la transrelaxation est encore notable lorsque la condition $E_2 - E_3 = E_1 - E_2$ n'est réalisée qu'à quelques largeurs de raies près, les valeurs définies pour θ et E ne sont pas critiques. Aussi pour un cristal de concentration 0,07 % en ions chrome les propriétés du Maser restent constantes pour une variation de 20 MHz et chutent de 50 % pour une excursion supplémentaire de 20 MHz. (La largeur de raie était dans ces conditions $\Delta f \simeq 20$ MHz.)

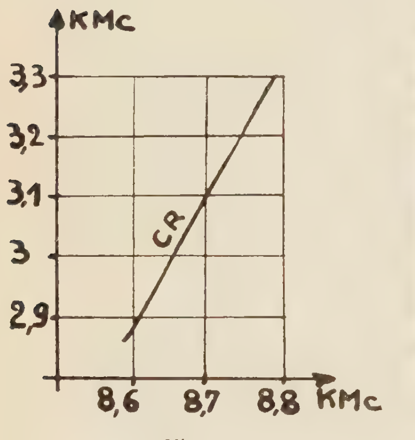


Fig. 1.



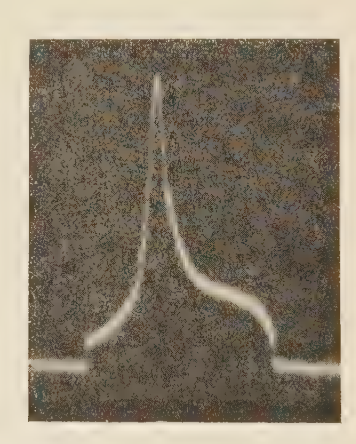


Fig. 2.

Produit $g.\sqrt{B}$. — Une fois dépassée, grâce au pompage, la valeur critique correspondant à un Q magnétique égal ou plus petit en valeur absolue que le Q_0 de la cavité, n'importe quelle valeur du gain peut être obtenue jusqu'à l'autooscillation par le simple jeu du couplage-signal. Mais le produit du gain en tension par la bande passante reste sensiblement constant et caractérise l'appareil. Avec le cristal précédent on a obtenu $\sqrt{g}.B = 12,5$ MHz à 1,5° K pour $q_m \simeq 500$ et il semble que cette valeur puisse être améliorée.

La figure 2 montre successivement la courbe d'absorption de la cavité en charge, le pompage étant coupé et le signal amplifié en présence de pompage, toute chose égale d'ailleurs.

Température équivalente de bruit. — Cette mesure a été faite à l'aide d'un circulateur à très faible bruit et de deux sources de bruit constituées par des charges adaptées à la température ambiante et à la température de l'azote liquide (T = 78° K). Le circulateur attaque un récepteur superhétérodyne présentant une atténuation M. F. réglable.

Cette mesure donne une température de bruit pour l'ensemble de l'amplificateur circulateur et récepteur compris égale à 65° K. L'évaluation des atténuations parasites (en particulier dans le coaxial d'alimentation) conduit à une température certainement inférieure à 15° K pour le Maser lui-même.

(*) Séance du 27 mars 1961.

([1]) Y. AYANT, R. BUISSON, D. DESCAMPS et M. SOUTIF, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2081.

(*Laboratoire de Physique générale, Faculté des Sciences, Grenoble* et *Société Alsacienne de Constructions mécaniques.*)

DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE. — *Interprétation de diagrammes de maclages obtenus par microdiffraction électronique.* Note [*] de M. **Marcel Gillet** et Mme **Eveline Gillet**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Les macles de croissance rencontrées sur des couches d'argent déposées sur le chlorure de sodium peuvent être interprétées en tenant compte de l'inclinaison du faisceau électronique sur les différentes parties de l'échantillon et de doubles diffractions sur les éléments matrice et maclés.

Cette étude a pour but l'interprétation des diagrammes de diffraction et de microdiffraction obtenus avec des couches d'argent résultant d'une orientation épitaxiale sur le chlorure de sodium [1]. L'aspect des diagrammes varie considérablement suivant la zone sélectionnée et suivant son orientation par rapport au faisceau électronique. Les diagrammes ont été obtenus avec un diaphragme de sélection de 50 μ.

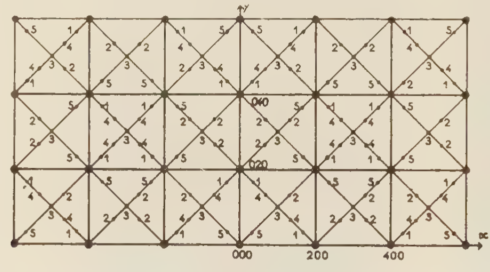


Fig. 1.

Menzer (1938) [2] et Göttsche (1953) [3] ont expliqué l'ensemble des points de diffraction lors du maclage suivant les quatre plans (111), en projetant sur le plan (001) tous les nœuds du réseau matrice et des quatre réseaux maclés. Nous avons représenté (*fig.* 1) les nœuds réciproques avec leurs cotes suivant l'axe OZ. Il est cependant évident que si nous confondons le plan (001) avec la sphère d'Ewald nous ne pourrons pas expliquer l'ensemble des points et leurs intensités. Nous avons constaté que l'aspect des diagrammes met en évidence les inclinaisons, par rapport au faisceau électronique, des diverses parties de la couche mince examinée. Pour cela nous avons fait varier l'inclinaison du spécimen en utilisant le dispositif de stéréoscopie du microscope Siemens, Elmiskop I. La rotation peut être considérée comme s'effectuant autour d'un axe contenu dans le plan de la préparation si l'on a soin de ramener toujours la même partie du spécimen dans l'axe optique de l'instrument. En suivant les différents aspects du diagramme de diffraction, nous observons un changement progressif dans la répartition et l'intensité des points. La figure 2 correspond à une position du spécimen normal au faisceau électronique : seuls les nœuds réciproques du plan (001) sont atteints par le plan de réflexion. Les figures 3 et 4 correspondent à des rotations de 5 et 10°.

La figure 5 représente le réseau réciproque vu suivant l'axe des y, les points étant affectés de leurs cotes suivant cet axe (unité : $a/6$, a étant le côté de la maille).

La droite OA est la trace d'un plan de réflexion incliné de 5°. Il est facile alors de prévoir les diffractions intenses (dessin de la figure 6 et diagramme de la figure 3).

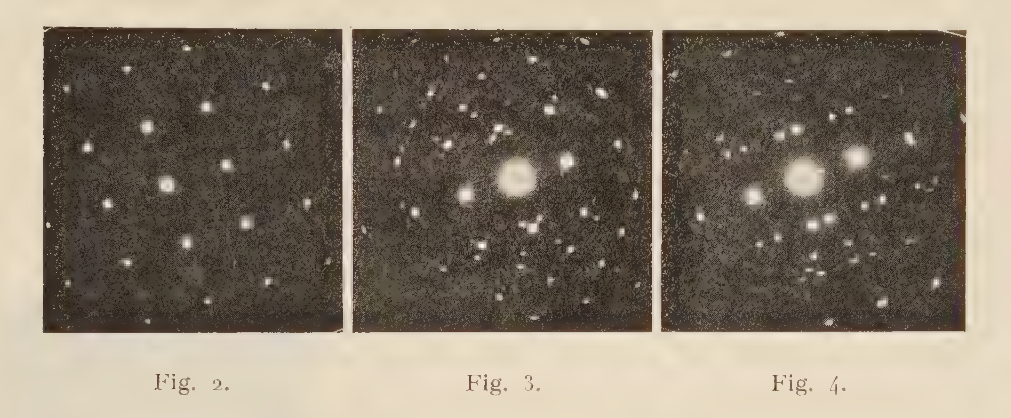


Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

Nous distinguons deux séries de points intenses. La première comprend les points du plan réciproque (001) définis par la translation $\vec{g}_1$, la deuxième comprend des points d'un plan réciproque (112) définis par les translations $\vec{g}_2$ et $\vec{g}_3$.

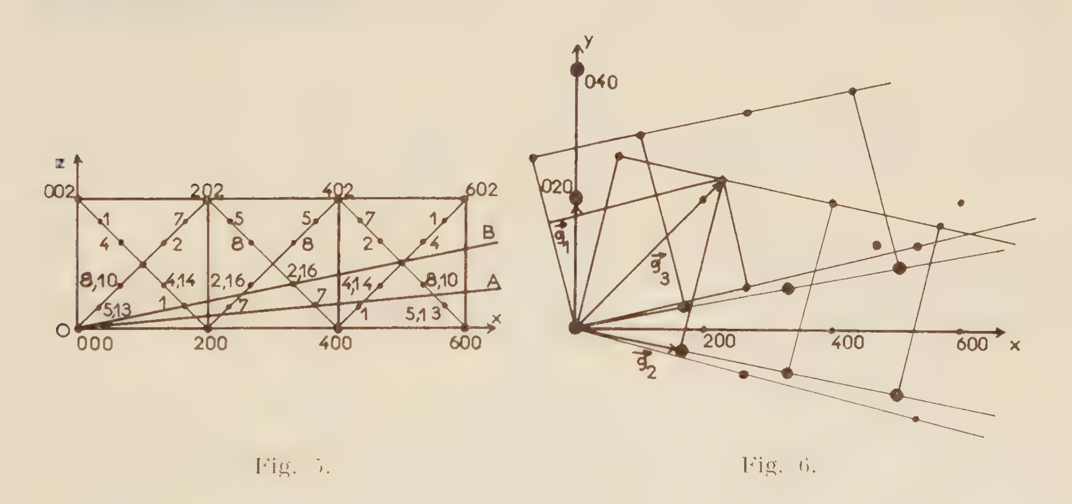


Fig. 5. Fig. 6.

Tous les autres points du diagramme de la figure 3 peuvent alors être interprétés par une composition géométrique $\vec{g}_1 + \vec{g}_2$ et $\vec{g}_1 + \vec{g}_3$ c'est-à-dire par double diffraction sur le cristal matrice et un élément maclé.

La droite OB est la trace d'un plan de réflexion incliné d'environ 10°. Les points (hoo) n'apparaissent dans ce cas que très faiblement sur le diagramme de la figure 4. Il apparaît alors de nouveaux points de double

diffraction près du centre qui peuvent être interprétés par composition géométrique de deux vecteurs $\vec{g}_2$, donc la double diffraction se fait sur des plans appartenant à deux éléments maclés.

De même, supposons maintenant que le plan de réflexion contienne $[1\bar{1}0]$ et que sa trace sur $(1\bar{1}0)$ soit la droite OB, qui fait un angle d'environ 10° avec $[1\bar{1}0]$. La figure 7 représente le plan $(1\bar{1}0)$ et la projection des nœuds avec leurs cotes suivant $[1\bar{1}0]$ (en unités $a\sqrt{2}/6$). La figure 8 représente alors les nœuds contenus dans le plan de réflexion et qui sont encore de deux sortes : les premiers définis par des translations élémentaires $\vec{g}_1$ et $\vec{g}_2$, les seconds définis par une translation $\vec{g}_3$ (*fig.* 8). Ils formeront les points intenses du diagramme de la figure 9. Les autres points peuvent alors être déduits par double diffraction.

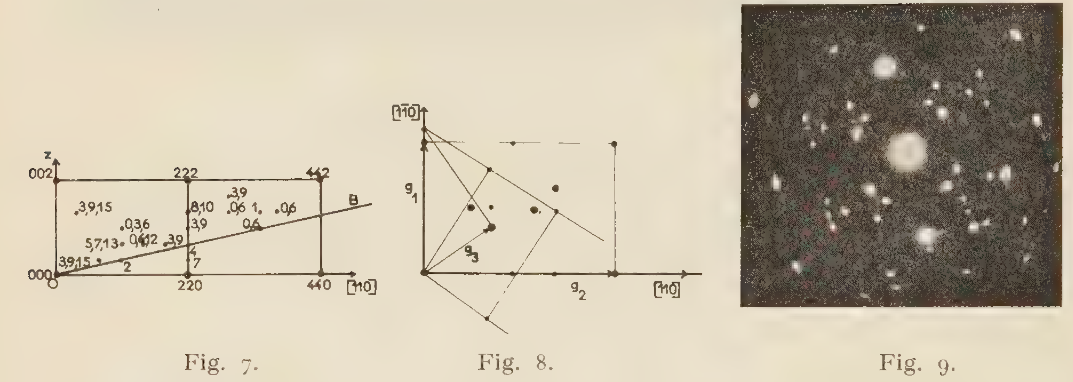


Fig. 7. Fig. 8. Fig. 9.

Les cotes suivant l'axe OZ sont représentées par des nombres (Unité : $a/6$).
Seuls les points réciproques dont les cotes ne dépassent pas 5 sont indiqués.

Si pour la microdiffraction on emploie un diaphragme de sélection de 200 μ ou si la diffraction est généralisée, la zone atteinte est assez grande pour comprendre plusieurs déformations, le diagramme sera alors la superposition de plusieurs diagrammes de microdiffraction et l'on retrouvera l'ensemble des points prévus par Menzer.

En suivant par microscopie électronique les différents aspects des couches, nous avons pu nous rendre compte qu'au cours des différentes inclinaisons du spécimen, les stries dues aux macles ne changeaient pas de place, mais que leur intensité variait. Les couches présentent également un grand nombre de fautes d'empilement.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) M. Gillet, E. Gillet et R. Zouckermann, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1925.
(2) Menzer, *Z. Kristall*, A 99, 1938, p. 410 et 378.
(3) Göttsche, *Z. Phys.*, 134, 1953, p. 517.

(*Laboratoire de Microscopie et Diffraction électroniques, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Équilibre et stabilité pour les systèmes toroïdaux magnétohydrodynamiques en pression scalaire au voisinage d'un axe magnétique.* Note (*) de MM. **Claude Mercier** et **Michel Cotsaftis**, présentée par M. Francis Perrin.

On développe les équations d'équilibre et le critère général de stabilité au voisinage d'un axe magnétique d'une configuration. Il n'existe pas d'équilibre lorsque l'angle de transformation rotationnelle total est un multiple de 2π. Pour les courants très faibles, la stabilité est liée au sens de la concavité de la pression sur l'axe.

Certaines configurations présentant un axe magnétique, il est intéressant de développer sur l'axe les équations d'équilibre et le critère général de stabilité établi sur chaque surface magnétique, car les formules se simplifient et dans certains cas, les conditions de stabilité sur l'axe sont les plus sévères.

Dans le développement, l'axe magnétique (Γ) est défini par ses paramètres intrinsèques, $R(s)$ et $T(s)$, rayons de courbure et de torsion en fonction de l'abscisse curviligne s. Un point P dans l'espace sera repéré par ses coordonnées ρ, θ_0, s [ρ, θ_0, coordonnées polaires dans le plan normal à (Γ) passant par P]. Le système triple orthogonal en P sera donné par les surfaces $s = \text{Cte}$ (plans normaux), $\rho = \text{Cte}$ (surfaces canals) et $\theta_0 = \text{Cte}$ (normalies).

L'axe étant fermé, $R(s)$ et $T(s)$ sont périodiques de période $L = \oint ds$. On remarquera que, comme en général $\oint ds/T \neq 2K\pi$, la ligne $\theta = \theta_0 - \int_0^s ds/T$ ne se ferme pas après un tour.

Les seules solutions physiquement acceptables devant être périodiques dans l'espace, les conditions de périodicité d'une fonction $f(\rho, \theta_0, s)$ s'écrivent

$$f(\rho, \theta_0 + \Delta\theta_0, s) = f(\rho, \theta_0, s + L); \qquad \text{où} \quad \Delta\theta_0 = -\oint \frac{ds}{T}.$$

Au voisinage de l'axe, ρ est petit, on développe en puissances de ρ les quantités $\vec{B}$, $\vec{J}$, p liées par les équations magnétohydrodynamiques habituelles,

$$\text{grad}\, p = \vec{J} \wedge \vec{B}, \qquad \text{div}\, \vec{B} = 0, \qquad \text{avec} \quad \vec{J} = \text{rot}\, \vec{B}$$

et l'on résoud les équations jusqu'au troisième ordre en ρ.

Au premier ordre, la pression est constante, le champ magnétique le long de l'axe ne dépend que de s.

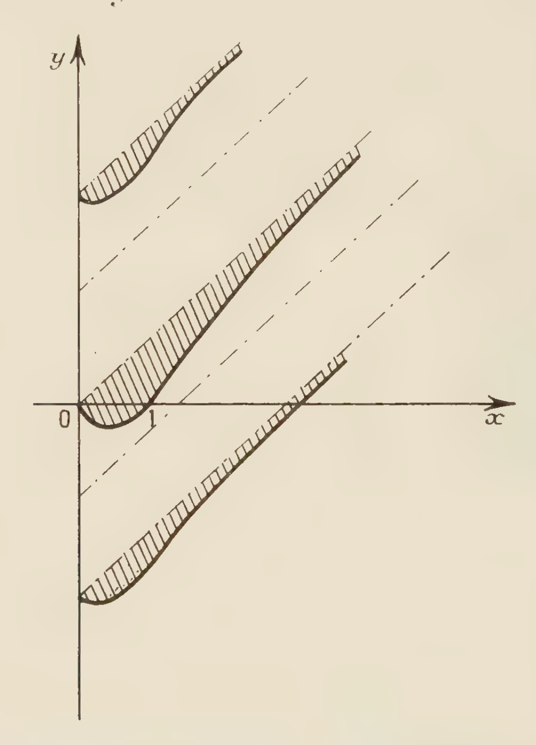
Au deuxième ordre, les surfaces magnétiques sont des surfaces engendrées par une ellipse tracée dans le plan normal. Nous nous limiterons par la suite

au cas où cette ellipse est un cercle. Le cas général a été traité en symétrie de révolution.

A l'ordre suivant, on trouve en général une condition d'existence des solutions qui s'écrit

$$\oint \frac{j_0\, ds}{2\,B_0} - \oint \frac{ds}{T} \neq 2\,K\pi \qquad (j_0 B_0 \text{ courant et champ sur l'axe}).$$

Si l'on appelle $\oint j_0\, ds/2\,B_0$ l'angle de transformation rotationnelle des lignes magnétiques et $-\oint ds/T$ l'angle de transformation rotationnelle



géométrique, cette condition exprime que les solutions existent quand l'angle de transformation rotationnelle total est différent de $2\,K\,\pi$.

Les expressions de l'équilibre sont reportées dans le critère général et donnent une forme simple à celui-ci dans le cas particulier où B_0 est constant le long de l'axe :

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2}\right)_0 \left[1 + \frac{j_0}{B_0 L}\overline{R}^2 \oint \frac{\Lambda}{R}\, ds + \frac{j_0^2\, \overline{R}^2}{4\,B_0^2}\right] > 0,$$

où

$$\Lambda = \mathcal{R}e \left\{ \frac{i}{1 - \exp\left(i \oint \left[\frac{j_0}{2\,B_0} - \frac{1}{T}\right] ds\right)} \int_s^{s+L} \frac{dx}{R} \exp\left(i \int_s^x \left[\frac{j_0}{2\,B_0} - \frac{1}{T}\right] du\right) \right\}$$

et

$$\frac{1}{\overline{R}^2} = \frac{1}{L} \oint \frac{ds}{R^2}.$$

En symétrie de révolution, la somme des deux premiers termes vaut —1, le critère s'écrit

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2}\right)_0 \left[-1 + \frac{j_0^2 R^2}{4 B_0^2}\right] > 0.$$

Dans le cas général, la condition de stabilité peut se récrire sous la forme

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2}\right)_0 \left[1 - \frac{\alpha x \sin \alpha (x-y)}{1 - \cos \alpha (x-y)} f(x, y) + x^2\right] > 0,$$

avec

$$x = \frac{j_0 \overline{R}}{2 B_0}, \qquad y = \frac{\overline{R}}{L} \oint \frac{ds}{T}, \qquad \alpha = \frac{\overline{R}}{L} \qquad (f \text{ est une fonction régulière}).$$

La courbe obtenue en annulant le crochet est tracée sur la figure 1. On a marqué les domaines de stabilité dans le cas où $(\partial^2 p/\partial \rho^2)_0 < 0$.

On remarquera que, sauf cas très particuliers, l'intervalle de stabilité Δx ne contient pas $x = 0$.

Quand $y = 0$, l'intervalle (0, 1) correspond au cas déjà trouvé de la symétrie de révolution.

(*) Séance du 13 mars 1961.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Un dispositif magnétique de mesure de vitesse pour moteur asynchrone à bagues.* Note (*) de M. **Yvon Surchamp**, transmise par M. Charles Camichel.

La tension au secondaire d'un moteur asynchrone d'induction à rotor bobiné fonctionnant à vitesse variable est proportionnelle au glissement si l'on néglige les chutes de tension résultant de la mise en charge de la machine.

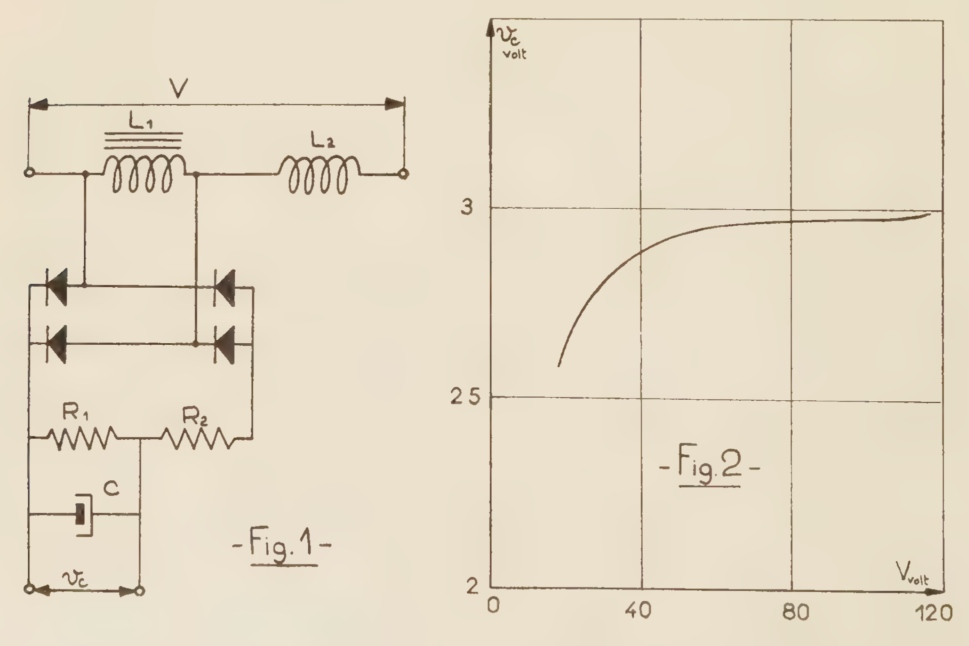
Pour s'affranchir des variations de tension dues aux variations de charge, l'auteur utilise une inductance à fer saturé montée en série avec une inductance sans fer. La tension recueillie aux bornes de l'inductance saturée n'est fonction que de la fréquence d'alimentation, donc de la vitesse du moteur asynchrone.

Considérons le circuit constitué d'une inductance L_1 bobinée sur un circuit magnétique dont la courbe de magnétisme présente un coude brutal au moment de la saturation, et d'une inductance sans fer L_2.

Ce circuit est alimenté à la fréquence f sous la tension V telle que le circuit magnétique de l'inductance L_1 soit très fortement saturé.

Dans ces conditions, une petite variation de l'induction dans ce circuit magnétique se traduit par une très grande variation du courant d'excitation, et par voie de conséquence de la tension d'alimentation V.

Pour une fréquence donnée, la tension aux bornes de l'inductance L_1, fixée par la valeur de l'induction B dans le circuit magnétique, est dans de larges limites indépendante de la tension V.



-Fig. 1-   -Fig. 2-

Si la fréquence f et la tension V varient tandis que le rapport V/f reste sensiblement constant, l'induction dans le circuit magnétique de L_1 conserve une valeur B constante. La tension aux bornes de L_1 est alors proportionnelle à la fréquence.

Pour permettre une mesure précise de cette tension, nous la redressons, en prélevons une fraction qui est soigneusement filtrée, et disposons ainsi d'une tension continue v_c (*fig.* 1).

Pour diverses fréquences nous avons étudié la courbe de régulation du dispositif. Nous donnons sur la figure 2 la courbe relative à la fréquence 50 Hz.

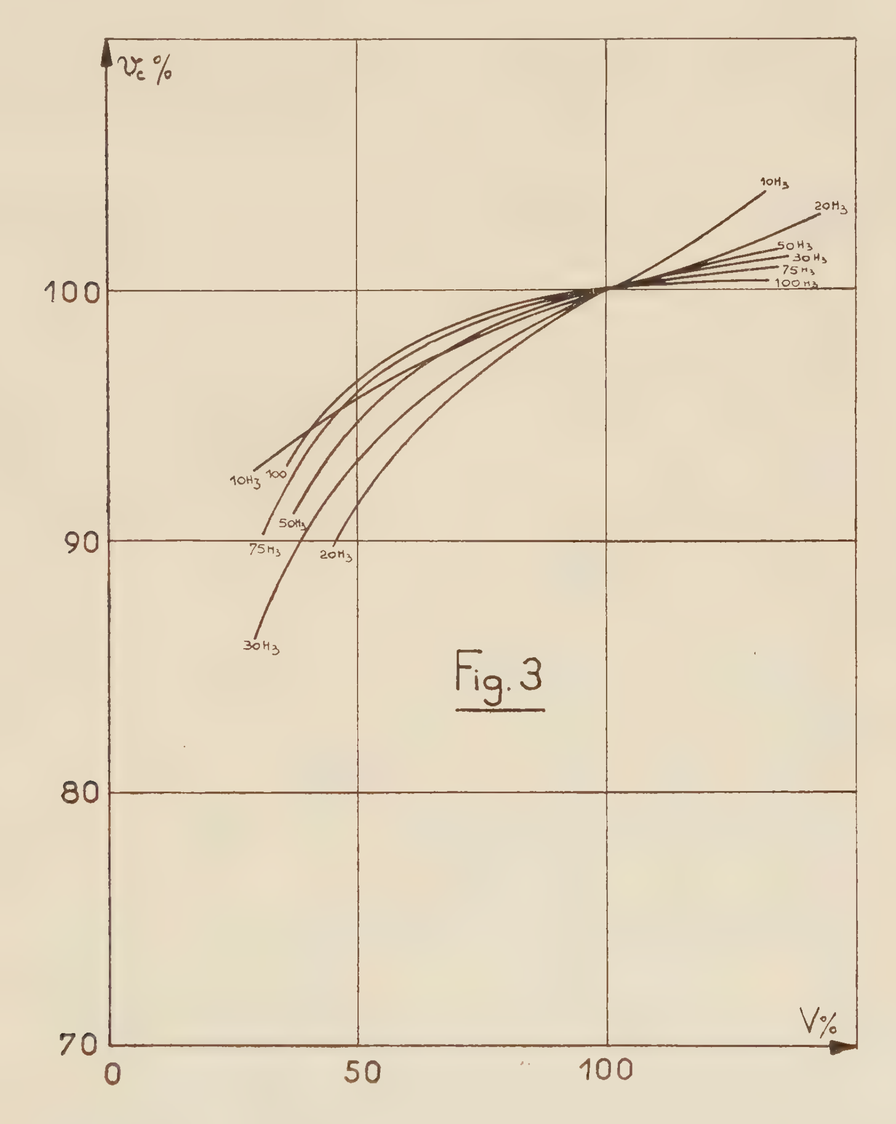


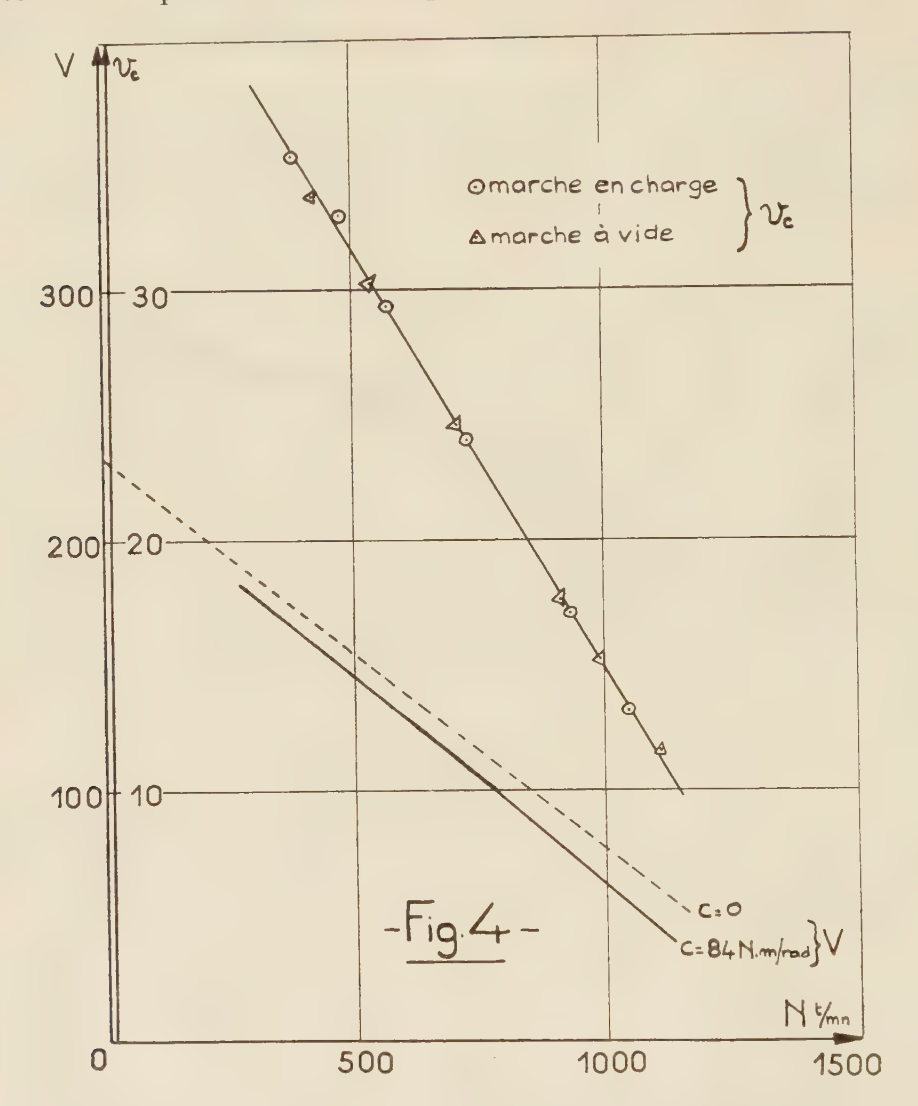
Fig. 3

Le point de fonctionnement normal, situé au centre de la plage de régulation est déterminé à partir de cette courbe.

Les résultats obtenus sont intéressants : une variation de V de 20 % autour du point normal n'entraîne qu'une variation de v_c de 0,34 %.

Les performances étant nettement inférieures aux basses fréquences, nous avons placé en série avec les deux inductances L_1 et L_2 un condensateur C de valeur appropriée.

Pour comparer les courbes de régulation du dispositif correspondant à diverses fréquences, nous exprimons la tension V en valeur relative ramenée à une même valeur de l'induction dans le circuit magnétique de L_1. Nous utilisons une représentation identique pour la tension continue v_c.



-Fig. 4-

Nous donnons sur la figure 3 la famille de courbes ainsi obtenue.

Nous avons alimenté ce dispositif par la tension entre bagues d'un moteur asynchrone de 18 ch fonctionnant à vitesse variable.

Nous donnons figure 4 les courbes V (N) et v_c (N) relevées dans une marche à vide, et dans une marche au couple nominal.

Ces courbes montrent que la référence vitesse déduite de la tension continue v_c permet d'obtenir un signal qui représente à moins de 0,5 % près la vitesse du moteur.

(*) Séance du 27 mars 1961.

LUMINESCENCE. — *Sur l'émission lumineuse du sulfure de cadmium bombardé par des rayons cathodiques.* Note (*) de MM. **François Bombré** et **François Gans**, présentée par M. Jean Lecomte.

Lorsqu'on bombarde du sulfure de cadmium par des électrons, on peut observer, en plus du rayonnement rouge bien connu, une émission de lumière verte d'origine encore mal élucidée. Le flux vert ainsi émis dépend de la pureté de la substance, de la densité et de la tension d'accélération du pinceau de bombardement. La position, dans le spectre, de cette émission verte, varie avec la densité du courant.

L'un de nous ([1]) a précédemment signalé qu'un écran de sulfure de cadmium en poudre cristalline, recevant des électrons accélérés par une tension de 20 kV environ, émet, à la température ordinaire, une luminescence verte nettement visible.

Ce phénomène avait déjà été rapporté par Bleil, Snyder et Sihvonen ([2]) qui l'avaient aperçu, lors d'une étude concernant les variations de la conductibilité électrique du sulfure de cadmium, bombardé par un pinceau d'électrons de 30 à 60 kV.

Divers auteurs ([3]), ([4]) ont mis en évidence des effets analogues en excitant le sulfure de cadmium par divers moyens : électroluminescence, injection directe de porteurs minoritaires, bombardement par particules d'énergie élevée, notamment protons, etc. On connaît par ailleurs le spectre d'Ewles-Kröger, relatif au rayonnement du sulfure de cadmium à la température de l'air liquide irradié par du rayonnement ultraviolet.

Le dispositif expérimental, mis en œuvre pour l'étude de la poudre luminescente, a été décrit dans la Note citée. La première série d'essais concerne le sulfure de cadmium pur. Quelques expériences complémentaires ont été exécutées dans un appareil simplifié sur des monocristaux immobiles : ceux-ci n'étaient pas activés, mais de composition non stœchiométrique.

Le courant de bombardement était compris entre 3 et 100 μA, la tension appliquée variait de 7 à 22 kV.

Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

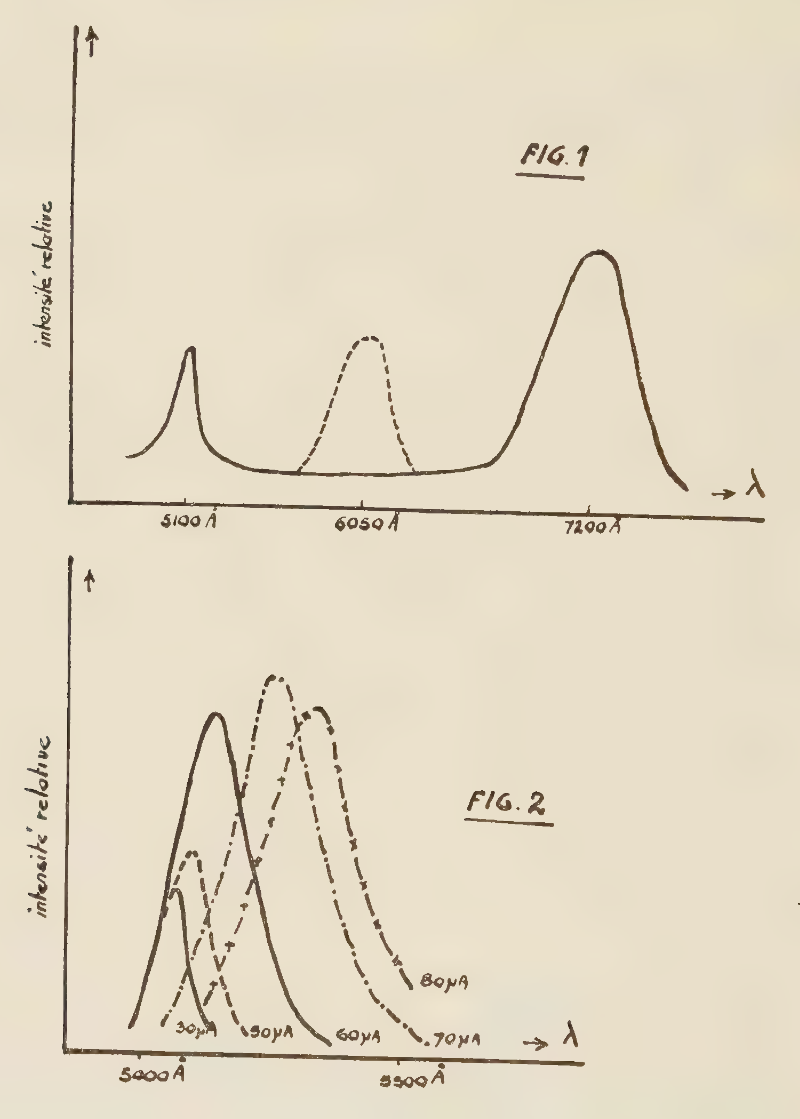
On observe une tache lumineuse de 0,3 mm de diamètre environ. Le rayonnement émis dans le visible se compose, soit d'une bande rouge située aux environs de 7 200 Å, soit de cette même bande accompagnée d'une bande verte, au voisinage de 5100 Å (*fig.* 1). Nous verrons plus loin que d'autres bandes peuvent être observées, correspondant vraisemblablement à l'apparition d'un nouveau phénomène.

Le rapport des intensités des bandes rouge et verte dépend :

1° De la densité du courant de bombardement : plus elle est élevée, plus il y a de vert dans le rayonnement émis. L'effet s'observe aisément

lorsque, à courant constant, on fait varier la concentration du pinceau d'électrons.

2° De la tension appliquée entre l'anode et la cathode : la proportion de vert croît avec la tension; cet effet ne semble pas, en définitive, distinct du précédent. On bombarde l'écran par des électrons de 20 kV; on observe



un rayonnement correspondant à une transition de 2 V; le rendement, en énergie, est élevé (de l'ordre de 0,5) et ne varie pas rapidement avec la tension appliquée. Chaque électron de bombardement donne donc naissance, à la suite de chocs successifs à l'intérieur de la substance, à un grand nombre d'électrons, de l'ordre de 5 000. Une augmentation de tension appliquée provoque par conséquent la création d'un plus grand nombre d'électrons de faible vitesse et, de ce fait, une élévation de la densité de ces électrons.

3° Du taux d'impuretés présentes. Plus la poudre est pure, plus il y a de vert dans le rayonnement émis, à courant et tension donnés dans le pinceau de bombardement. C'est ainsi qu'il est, dans nos conditions expérimentales, pratiquement impossible de provoquer le phénomène vert sur une poudre activée avec 10^{-4} d'argent.

4° De l'état de la substance, ce qui est vraisemblablement un cas particulier de la propriété précédente. Il est, par exemple, bien plus facile d'obtenir le rayonnement vert sur un monocristal que sur une poudre, bien que la composition stœchiométrique soit plus facile à atteindre sur les poudres que sur les monocristaux. De même, on observe que, à la suite d'un bombardement prolongé, la poudre se détériore et noircit. En même temps, à courant et tension de bombardement constants, la proportion de vert diminue.

Quand on étudie plus en détail les phénomènes, on remarque que, si la densité de courant croît, la largeur de la bande rouge croît, tandis que la bande verte, — qui reste de largeur approximativement constante — se déplace dans le spectre : elle se dirige vers les grandes longueurs d'onde, jusque vers 5 400 Å, puis disparaît (*fig.* 2).

Si la densité de courant continue à croître on voit apparaître une nouvelle bande, aux environs de 6 050 Å, dont la présence se manifeste en même temps qu'une destruction visible de la substance (*fig.* 1).

On remarque que la longueur d'onde de la bande verte coïncide assez exactement avec celle de la frontière d'absorption du sulfure de cadmium, correspondant à une transition directe de la bande de valence vers la bande de conduction.

Un phénomène tout à fait analogue s'observe sur le sulfure de mercure pur, qui émet un rayonnement rouge voisin de 6 400 Å, longueur d'onde frontière d'absorption.

Des émissions d'origine apparemment analogue ont déjà été signalées sur diverses substances, notamment l'oxyde de zinc.

Toutes les propriétés qui viennent d'être exposées suggèrent que le phénomène observé devrait être attribué à une transition directe de la bande de conduction vers la bande de valence (émission dite « à la limite de la bande ») : des expériences à basse température en vue d'éprouver cette hypothèse sont en voie de réalisation.

Le problème revêt une certaine importance, car le mécanisme des émissions lumineuses engendrées dans le sulfure de cadmium reste encore très controversé.

(*) Séance du 5 avril 1961.

(1) F. Gans, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1821.
(2) C. E. Bleil, D. D. Snyder et Y. T. Sihvonen, *Phys. Rev.* (U. S. A.), 111, 1958, p. 1522.
(3) R. W. Smith, *Phys. Rev.* (U. S. A.), 93, 1954, p. 347; 98, 1955, p. 1169.
(4) G. Diemer, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 713.

(*Laboratoire d'Infrarouge Technique et Appliqué, L.I.R.T.A., Gif-sur-Yvette.*)

IONOGRAPHIE. — *Détermination de la sensibilité des émulsions Ilford* G_0 *et* G_2. Note (*) de M. **Max Morand**, Mme **Simone Desprez-Rebaud** et M. **Michel Betrencourt**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La sensibilité des émulsions Ilford G_0 est de 3 200 eV, celle des émulsions Ilford G_2 de 1500 eV. La courbe théorique « granulation-parcours résiduel » est en parfait accord avec les valeurs observées expérimentalement.

1. L'étude de la formation de l'image latente par l'excitation d'électrons à l'intérieur des cristaux de Br Ag des émulsions ionographiques, nous a conduit, dans le cas des émulsions Ilford G_5, à la détermination d'une sensibilité d'environ 40 eV [1]. Par une méthode identique, nous avons essayé de déterminer la sensibilité des émulsions Ilford G_0 et G_2 pratiquement identiques aux émulsions G_5 par leur composition et le diamètre des cristaux. Dans ce but, des plaques G_0, G_2 et G_5 ont été exposées au faisceau de protons de 156 MeV du synchrocyclotron de la Faculté des Sciences à Orsay; les protons ont été ralentis par une plaque de cuivre de 2,6 cm d'épaisseur. Les plaques ont été développées ensemble, « par température », avec stade chaud à 24° C. L'étude de la plaque Ilford G_5 nous a permis de tester le développement grâce à des protons de 50 MeV se terminant dans l'émulsion.

Dans les plaques G_0 et G_2, nous avons pu étudier la variation de la granulation sur des traces de protons se terminant dans l'émulsion. Dans la plaque G_2, six protons de longueur variant entre 850 et 1150 μ ont pu être suivis. L'énergie de protons ayant un parcours résiduel de 1150 μ est de 15 MeV, la granulation correspondante observée est d'environ 22 grains par 100 μ. Dans la plaque G_0, 11 traces de protons de longueur maximale 550 μ ont été suivies. Ce parcours correspond à une énergie de proton de 10 MeV et la granulation observée est en moyenne de 8,4 grains par 100 μ. D'après ces valeurs de granulation, nous avons déterminé la sensibilité des émulsions définie comme le seuil d'énergie E_1 nécessaire pour rendre un cristal développable. Les résultats sont les suivants :

Pour les émulsions G_0, $E_1 = 3\,200$ eV; nombre de grains pour 100 μ = 8,8.

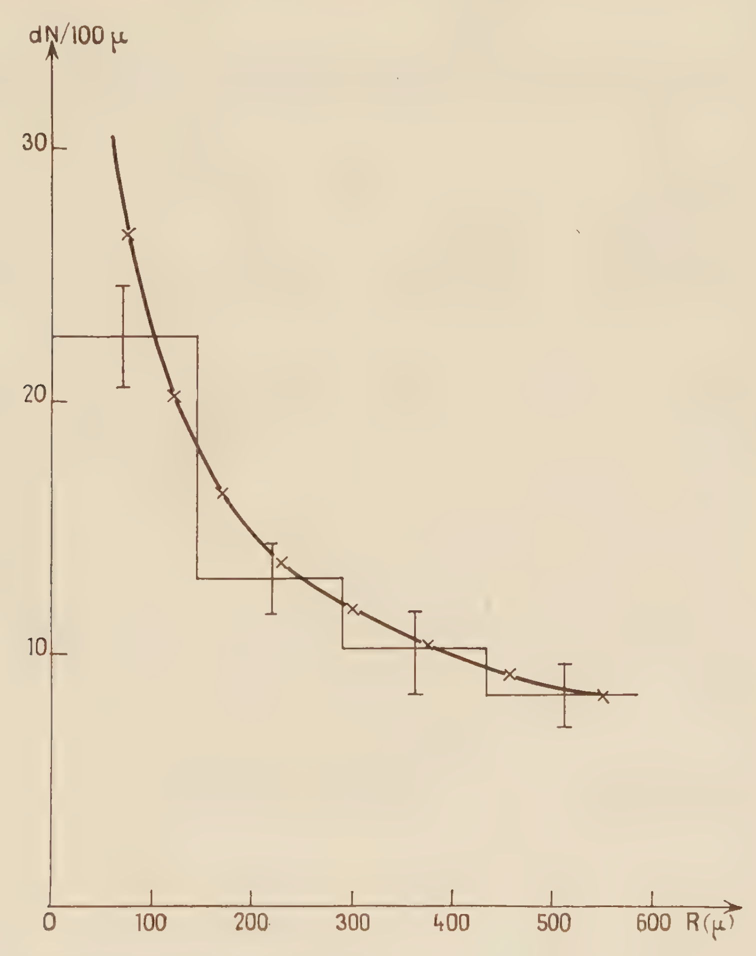
Pour les émulsions G_2, $E_1 = 1500$ eV; nombre de grains pour 100 μ = 22,5.

2. Dans les émulsions Ilford G_0, la densité de grains étant assez faible, tout le long de la trajectoire de la particule, nous avons vérifié que nous pouvions rendre compte, par le calcul utilisé, de la granulation observée. En effet, la sensibilité de l'émulsion étant déterminée, le nombre d'électrons $d\mathcal{N}$ excités sur un parcours dR de la particule est seulement fonction de la composition de l'émulsion, de la nature de la particule (charge et masse) et de sa vitesse.

Pour des particules identiques :

$$\frac{d\mathcal{N}}{dR} = \frac{k}{\beta^2 c^2}$$

le facteur k dépend uniquement de la composition de l'émulsion. Nous avons montré (¹) comment on pouvait déduire du nombre d'électrons



excités, le nombre de grains de la trace dans un intervalle de parcours dR. Sur la figure, nous avons construit, d'une part, l'histogramme déterminé expérimentalement sur les onze traces de protons étudiés, d'autre part, la courbe des valeurs calculées. On voit que l'accord est tout à fait satisfaisant.

(*) Séance du 5 avril 1961.

(¹) M. Morand, S. Desprez-Rebaud et M. C. Lefèvre-Le Gentil, *Sc. et Ind. Phot.*, 31, nº 9, 1960, p. 342-346.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude des premiers niveaux de* ^{18}O *par réaction* $^{19}F\ (n,\ d)\ ^{18}O$ *au moyen d'un télescope sélectionnant les deutons*. Note (*) de MM. **Claude Bonnel** et **Philippe Lévy**, présentée par M. Louis de Broglie.

On donne ici des résultats obtenus sur la réaction nucléaire $^{19}F\ (n,\ d)\ ^{18}O$, produite par des neutrons de 14 MeV, avec un télescope à coïncidences permettant une différenciation protons deutons. Quatre niveaux sont mis en évidence.

Dispositif expérimental. — On utilise un télescope formé de deux compteurs proportionnels et d'un cristal d'iodure de cæsium. Il est nécessaire d'identifier les deutons et de les séparer des protons dans une bande d'énergie allant de 2 à 12,8 MeV si l'on veut effectuer un étalonnage précis en énergie avec de la paraffine lourde et diminuer le bruit de fond de proton.

Dans ce but, des circuits électroniques appropriés produisent sur l'écran de l'oscilloscope un point lumineux ayant pour coordonnées des grandeurs proportionnelles à la perte d'énergie des particules et à leur énergie.

Les points correspondant à des particules d'énergie différente se placent sur des zones différentes de l'écran. Les zones correspondant aux deutons et aux protons sont très rapprochées et se recouvrent partiellement aux hautes énergies (par suite des dispersions importantes des pertes d'énergie); la séparation est donc très délicate. Le procédé utilisé consiste à photographier sur film transparent avec une caméra Dumont la courbe produite lors de l'irradiation d'une cible épaisse de paraffine légère ou lourde.

On remplace alors la chambre à film de la caméra par un montage où le cliché obtenu précédemment occupe une position rigoureusement identique. Un photomultiplicateur solidaire du montage voit l'image de l'écran de l'oscilloscope à travers le cliché. Ce procédé présente les avantages suivants :

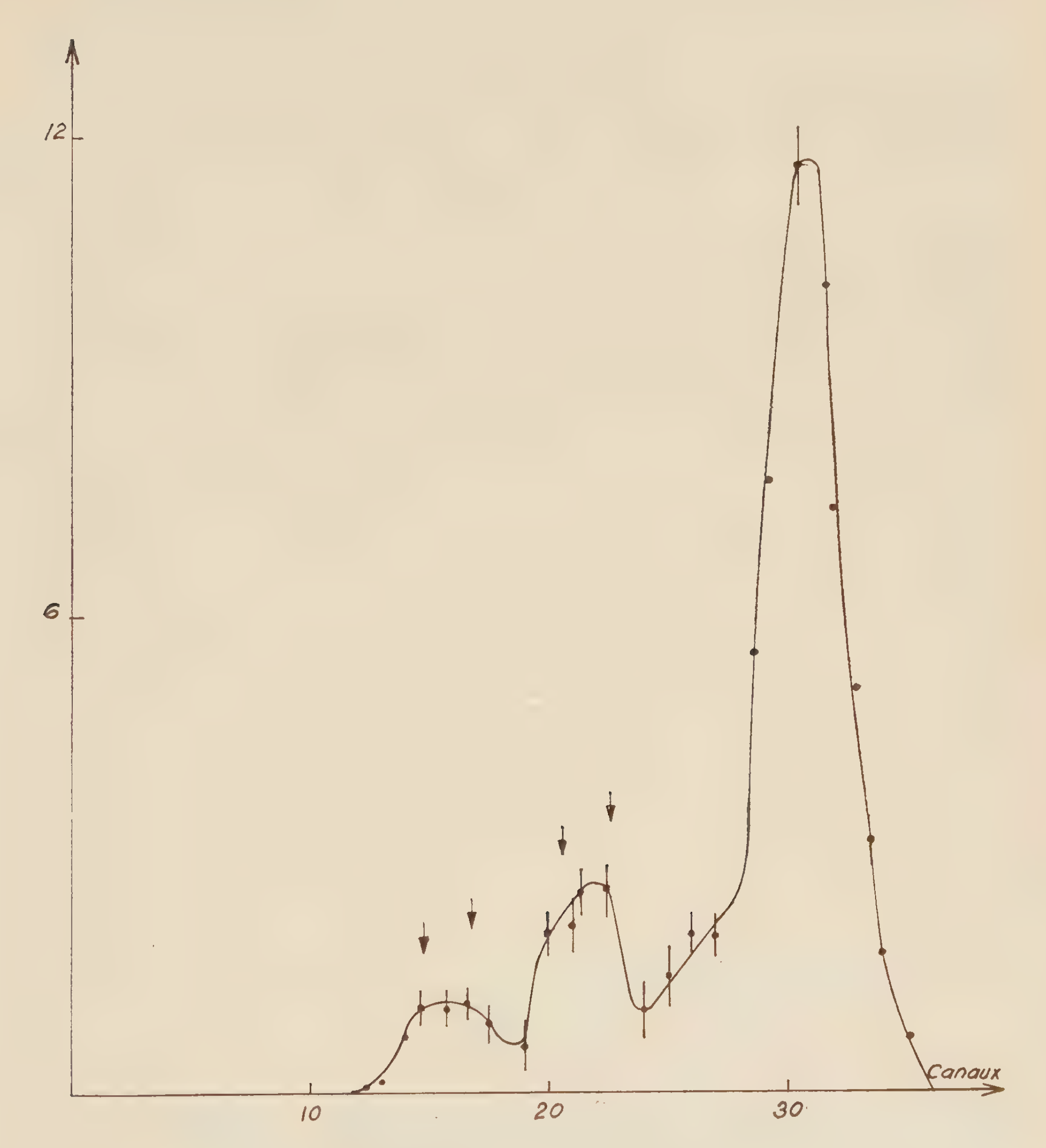
Le cliché fournit un cache tenant compte de toutes les caractéristiques de l'installation (non-linéarité de l'électronique, perte d'énergie dans les compteurs, dispersion d'amplitude).

Dans certains cas, il est intéressant d'inverser le cliché pour éliminer un type de particule.

Enfin, et surtout la densité optique varie rapidement d'une façon continue sur le pourtour du cache traduisant les dispersions des spectres d'énergie et les pertes d'énergie. En discriminant l'amplitude des impulsions issue du photomultiplicateur, on peut en quelque sorte « border le contour »; par exemple, pour éliminer complètement les deutons dans les zones de recouvrement en acceptant une certaine perte de protons. On établit alors très facilement une courbe de correction de perte en enregistrant simultanément un spectre continu de proton avec et sans sélection.

Résultats. — Les résultats présentés ont été obtenus avec une cible de téflon (CF^2) de 6,5 mg/cm² au cours d'une série de cinq mesures correspondant à un total de $6{,}41.10^8$ neutrons par centimètre carré de radiateur.

Les flèches indiquent, compte tenu des corrections de perte d'énergie et



En ordonnées : mb/Mev. Steradians.

de non-linéarité de l'électronique et du cristal, la position des niveaux excités de 1,99, 2,45, 3,5 et 3,93 MeV. La forme du premier pic à gauche du fondamental semble indiquer qu'il est constitué de la superposition des niveaux de 1,99 et 2,45 MeV.

Si l'on admet pour l'état fondamental une répartition angulaire corres-

pondant à $l = 0$ trouvée par Ribes (¹) on trouve, compte tenu de l'angle moyen du télescope, une section efficace de 18,8 mb/st $\pm$ 8,9 % alors que la valeur trouvée par Ribes est de 19,5 mb.

On a, d'autre part,

$$\frac{\sigma(1^{\circ} + 2^{\circ} \text{ niveau excité})}{\sigma\,(\text{niveau fondamental})} = \frac{1}{5,6},$$

largement supérieur à la valeur de Ribes :

$$\frac{\sigma\,(3^{\circ} + 4^{\circ} \text{ niveau excité})}{\sigma\,(\text{niveau fondamental})} = \frac{1}{11}.$$

(*) Séance du 20 mars 1961.

(¹) F. L. Ribes, *Phys. Rev.*, 106, nº 4, 1957, p. 767.

(*Laboratoire de Synthèse atomique et d'Optique protonique, Ivry-sur-Seine.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Effet de l'oxygène sur les scintillateurs liquides. Influence de la température.* Note (*) de MM. **Gilbert Laustriat** et **André Coche**, présentée par M. Francis Perrin.

L'effet de l'oxygène sur le rendement des scintillateurs liquides dépend de la température, mais n'est pas influencé par la présence d'antioxygènes. D'autre part, l'examen de l'effet inhibiteur sur le transfert d'énergie du soluté primaire au soluté secondaire semble indiquer que différents modes de transfert sont possibles, selon la concentration en soluté secondaire.

Au cours d'une étude précédente ([1]), nous avons montré que l'effet inhibiteur de l'oxygène sur le rendement des scintillateurs liquides se manifestait à la fois sur les molécules excitées du solvant et sur celles du soluté. Cependant si nos résultats permettaient d'obtenir quelques indications sur le mécanisme du transfert d'énergie du solvant au soluté, ils n'en donnaient aucune sur celui du phénomène inhibiteur lui-même.

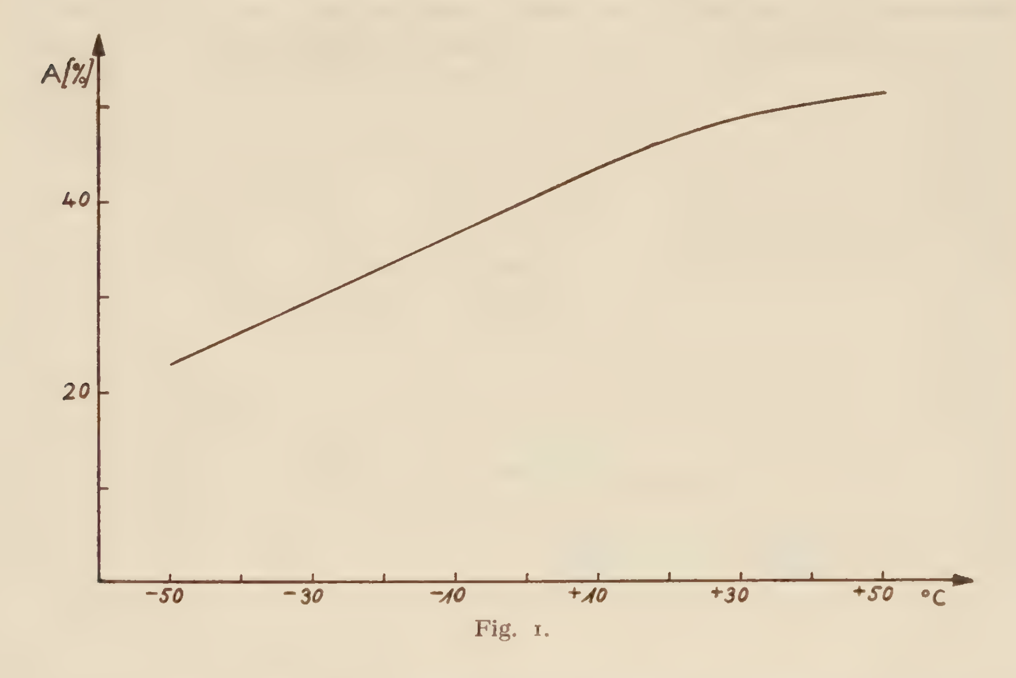


Fig. 1.

Pour aborder ce problème, nous avons examiné l'influence de la température sur l'effet de l'oxygène, en utilisant un dispositif expérimental, décrit précédemment ([2]), permettant de faire varier la température du scintillateur entre + 50 et — 50° C. Cette étude a été effectuée sur plusieurs scintillateurs et les résultats obtenus sur une solution de diphényl-2.5 oxazole (PPO) dans du toluène déshydraté sont donnés sur la figure 1. Sur celle-ci, on a porté, en fonction de la température, l'amélioration A du rendement du scintillateur provoquée par le déplacement de l'oxygène de la solution. Comme dans le travail précédent ([1]), ce rendement est

évalué en irradiant le scintillateur par une source de ^{137}Cs et en repérant la hauteur des impulsions correspondant aux électrons de conversion.

Les résultats obtenus indiquent que l'effet inhibiteur diminue lorsque la température décroît. On peut déduire de cette variation que l'effet doit se manifester au cours d'interactions à très courte distance (« collisions ») entre les molécules excitées et les molécules d'oxygène, la diminution de l'agitation thermique au cours du refroidissement entraînant une diminution de la probabilité de chocs efficaces entre les deux sortes de molécules. Il ne semble pas, d'autre part, que ces interactions conduisent à une photoxydation des molécules excitées : nous avons en effet constaté que l'addition d'antioxygènes — comme la β-naphtylamine et la phényl-β-naphtylamine — n'entraînait aucune diminution de l'effet inhibiteur.

Le phénomène de « coupure » pourrait consister en un transfert partiel de l'énergie des molécules excitées aux molécules d'oxygène, ces dernières étant portées dans leur premier niveau tandis que les premières passent dans un état triplet. Ce processus, déjà envisagé dans le cas de substances fluorescentes ([3]), pourrait également s'appliquer aux molécules de solvant et rendre compte ainsi de l'effet inhibiteur sur le transfert d'énergie.

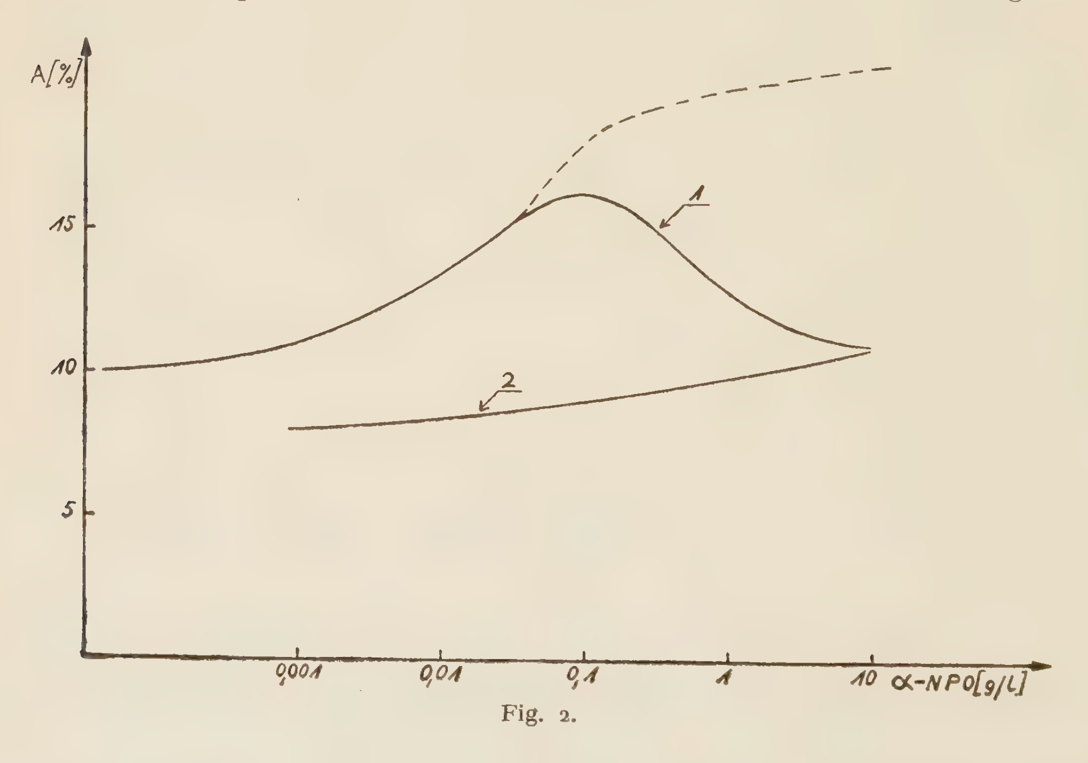


Fig. 2.

Pour compléter notre étude de l'effet de l'oxygène sur les scintillateurs liquides, nous avons également examiné son influence sur des solutions comportant deux solutés. On sait que, pour améliorer leur rendement, on ajoute souvent aux scintillateurs liquides un second soluté (ou soluté « secondaire ») dont le rôle est de « décaler » vers les grandes longueurs

d'ondes, l'émission du soluté « primaire », de manière qu'elle coïncide plus étroitement avec le domaine spectral de la réponse du photomultiplicateur. Nos expériences ont porté sur une série de solutions dont le soluté primaire était du *p*-terphényle à la concentration fixe de 3 g/l et le soluté secondaire du phényl-2 α-naphtyl-5 oxazole (α-NPO), à des concentrations variant entre 10^{-3} et 10 g/l. La figure 2 montre l'augmentation A (en valeur relative) de l'intensité de fluorescence observée après élimination de l'oxygène selon qu'on excite le soluté primaire (courbe 1) ou le soluté secondaire (courbe 2), grâce à un monochromateur.

La forme de la courbe 1 donne une indication sur le mécanisme de transfert d'énergie entre les deux solutés. En effet, dans l'hypothèse d'un transfert radiatif, l'oxygène agirait successivement sur le soluté primaire, puis sur le soluté secondaire. Comme le nombre de molécules de soluté secondaire excitées augmente avec la concentration de ce dernier, jusqu'au moment où toute la lumière émise par le soluté primaire est absorbée par le soluté secondaire, on devrait obtenir, pour l'effet inhibiteur, une courbe peu différente de celle représentée en pointillés sur la figure 2. La décroissance de la courbe expérimentale au-delà de 10^{-1} g/l indique l'apparition, à partir de cette concentration, d'un autre mode de transfert, suffisamment rapide pour soustraire à l'effet inhibiteur une fraction croissante des molécules de soluté primaire excitées. Ce processus rapide peut être supposé identique à celui qui se manifeste entre le solvant et le soluté primaire ([1]). Ces conclusions rejoignent celles déduites par Weinreb à la suite d'expériences portant sur des solutions de PPO et de diphénylhexatriène, additionnées de tétrachlorure de carbone ([4]).

(*) Séance du 27 mars 1961.

([1]) G. Laustriat et A. Coche, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2102.

([2]) A. Coche et G. Laustriat, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 719.

([3]) H. Kautsky et A. Hirsch, *Ber. d. chem. Ges.*, 64, 1931, p. 2677.

([4]) A. Weinreb, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 133.

(*Centre de Recherches nucléaires de Strasbourg,*
Département de Chimie nucléaire.)

RADIOACTIVITÉ. — *Étude de la désintégration du mercure* 192. Note de M. **Jerzy Jastrzębski** (1) et Mme **Pierrette Kilcher**, présentée par M. Francis Perrin.

La désintégration de ^{192}Hg, séparé isotopiquement, a été étudiée. En faisant l'analyse de l'énergie des raies de conversion, 15 transitions ont été mises en évidence. La période de la désintégration du ^{192}Hg a été mesurée. Les intensités relatives des raies γ ont été estimées par décomposition du spectre. On donne les limites des valeurs des périodes pour les transitions les plus importantes.

Dans un plus large programme de travail sur les niveaux excités des noyaux impairs-impairs nous avons étudié les transitions de ^{192}Au dans la désintégration $^{192}Hg \rightarrow {}^{192}Au \rightarrow {}^{192}Pt$.

La désintégration $^{192}Hg \rightarrow {}^{192}Au$ se fait par capture électronique. Nous avons mesuré le rapport de l'intensité β^+/capture K, inférieur à 1 %. D'après (2) l'énergie disponible pour la désintégration est de 362 keV.

Nous avons mesuré la période de la désintégration $^{192}Hg \rightarrow {}^{192}Au$ en observant la décroissance de la raie K des électrons de conversion de la transition de 157 keV et de la raie M des électrons de conversion de 31,5 keV. La valeur moyenne trouvée pour cette période ($4,85 \pm 0,20$ h) est plus courte que celle mesurée par les autres auteurs (5), (6).

La seule étude de spectre des électrons de conversion des transitions de ^{192}Au a été faite par Gillon et coll. (3). Leur travail a été effectué sur le mélange de tous les isotopes du mercure obtenu par spallation sur l'or avec des protons de $\sim$60 MeV.

Nos sources de ^{192}Hg sont obtenues par irradiation de l'or par des protons de 150 ou 75 MeV du synchrocyclotron d'Orsay, puis séparées isotopiquement (4). Elles sont suffisamment intenses pour être utilisées en spectroscopie β. Nous les étudions à l'aide d'un spectromètre β à focalisation intermédiaire type Slätis — Siegbahn modifié pour les mesures de coïncidences $\beta - \gamma$ et un spectrographe à 180° à film photographique.

L'énergie des raies de conversion est mesurée en utilisant comme étalons les raies Auger $KL_I L_I$ et $KL_I L_{II}$ du platine ainsi que les raies de conversion K dans les transitions de 295,94, 308,45 et 316,46 keV dans ^{192}Pt pour lesquelles l'énergie a été déterminée par le groupe de Du Mond (5) dans la désintégration $^{192}Ir \rightarrow {}^{192}Pt$.

Dans le tableau I nous donnons la liste des transitions que nous avons pu identifier avec certitude dans la désintégration de ^{192}Hg. Ce tableau montre aussi les raies de conversion observées pour ces transitions. (Une autre interprétation que celle indiquée est possible pour les raies mises entre crochets.)

TABLEAU I.

Énergie de la transition.	Raies de conversion observées.
31,5	L_I, L_{II}, L_{III}, M_I, (M_{II}), M_{III}, N, O
99,4	K, L, M, N
104,5	K, (L_I), L_{III}, M, (N)
114,5	K, L_I, M, N
120,1	K, L_I, M, N
136,0	K, L_I, L_{II}, (M), N
142,5	K, L_I, M
146,0	K, L_I,
157,2	K, L_I, L_{II}, L_{III}, M, (N), (O)
204,6	K, L_I, M, N
245,4	K, L_I, M
262,6	K, L_I
271,9	K, L_I, L_{II}, L_{III}, M, N
279,2	K, L_I
306,5	K

Le spectre γ est très difficile à interpréter à cause du grand nombre de transitions de faible énergie. Néanmoins, par décomposition, on peut mettre en évidence quelques pics — ou groupes de pics — photoélectriques des transitions les plus importantes. Dans le tableau II nous indiquons l'énergie et l'intensité de ces pics. Les intensités dépendent beaucoup de la façon de faire l'analyse du spectre et doivent être considérées uniquement comme des valeurs approximatives.

TABLEAU II.

E_γ.	Intensité relative.	E_γ.	Intensité relative.
31 keV	≤ 5	~190 keV	6
X_K	260	~250 »	8
~114 keV	10	274 »	100
~142 »	4	>360 »	< 1
157 »	20		

Les coïncidences γ — γ à cause de la complexité du spectre n'ont pas apporté de données valables pour la construction du schéma de désintégration. Par contre les coïncidences β — γ ont montré que les transitions de 275 et 31,5 keV étaient en coïncidence. De même le γ de 142 ou 146 keV — ou les deux — sont en coïncidence avec la transition de 157 keV. A l'aide d'un convertisseur temps-amplitude nous avons essayé de mesurer la période des transitions de ~ 114, 157 et 275 keV. Ces périodes ne sont pas mesurables à l'aide de notre installation. Les limites supérieures de leur période sont respectivement de 1,9, 0,9 et $0,7.10^{-9}$ s.

(1) De l'Institut des Recherches nucléaires, Varsovie.

(2) A. G. W. CAMERON, *C. R. P.*, 1957, p. 690.

(3) L. P. GILLON, K. GOPALAKRISHNAN, A. DE SHALIT et J. W. MICHELICH, *Phys. Rev.*, 93, 1959, p. 124.

(4) R. BERNAS, J. L. SARROUY et J. CAMPLAN, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 191 A.

(5) L. L. BAGGERLY, P. MARMIER, F. BOEHM et J. W. M. DU MOND, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 1364.

(6) R. W. FINK et E. O. WIIG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2457.

(7) A. P. VINOGRADOV, I. P. ALIMARIN, V. I. BARANOV, A. K. LAVRUKHINA, T. V. BARANOVA et F. I. PAVLOTSKAYA, *Conf. Acad. Sci. on Peaceful use of Atomic Energy, Chem. Sc.*, p. 132 (July 1955), Consultants Bureau translation, p. 85.

(*Laboratoire de Physique Nucléaire d'Orsay.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *L'influence du transfert de chaleur sur le transfert de masse dans le cas de la rectification des mélanges binaires.* Note (*) de M. **Éli Ruckenstein**, présentée par M. Gustave Ribaud.

1. Dans la théorie de la rectification on considère que le nombre des moles du constituant plus volatil qui est transféré sur l'unité de surface dans l'unité de temps entre les deux phases est donné par les expressions

$$N_1 = k'_V (y_i - y) = k'_L (x - x_i), \tag{1}$$

où les coefficients de transfert de masse k'_V et k'_L sont indépendants des titres molaires. x et y représentent les titres molaires dans la masse de la phase liquide respectivement de la phase vapeur et x_i, y_i les titres molaires à l'interface. Les équations (1) sont d'habitude établies à l'aide de la théorie des deux films, avec la supposition que les flux molaires des deux constituants sont égaux et de signes contraires. Les résultats expérimentaux ([1]), ([2]) conduisent néanmoins à la conclusion que ces coefficients de transfert ne sont pas indépendants des titres molaires, tant dans le cas d'une colonne au film de liquide, que dans le cas d'une colonne à remplissage. La discordance par rapport à l'équation (1) apparaissant dans des conditions hydrodynamiques différentes, il est probable qu'elle n'est pas provoquée par les conditions hydrodynamiques mêmes, mais bien par un processus spécifique à la rectification. Or le processus spécifique à la rectification c'est la condensation-vaporisation, processus qui peut avoir lieu, soit dans la masse des phases, soit à l'interface. Dans l'équation (1) on ne tient pas compte du premier effet. Étant donné que la vitesse de nucléation dans la phase homogène croît lentement avec le sous-refroidissement de la vapeur ou le surchauffage du liquide jusqu'à une certaine valeur critique à laquelle elle devient très grande, cet effet est probablement important au cas où le sous-refroidissement et le surchauffage sont assez grands. En ce qui concerne le second effet, les équations (1) ne tiennent pas compte de l'influence du transfert de chaleur par conductivité entre les phases. Nos calculs numériques ont montré que si l'on suppose que les températures t_V et t_L dans la masse de la phase vapeur et dans la masse de la phase liquide, représentent les températures de saturation, alors la quantité de chaleur transmise par conductivité sur l'unité de surface et en unité de temps à la phase liquide peut être du même ordre de grandeur que la quantité de chaleur dégagée par la condensation du nombre de moles N_2 du constituant moins volatil qui diffuse vers l'interface sur l'unité de surface en unité de temps. Le transfert de chaleur vers l'interface par conductivité en phase vapeur est négligeable. Le but de la présente Note est d'établir à l'aide de la théorie des deux films des équations pour N_1 dans lesquelles on tiendra compte de l'influence du transfert de

chaleur par conductivité sur le processus de condensation-vaporisation qui a lieu à l'interface.

2. Les hypothèses simplificatrices qui se trouvent à la base de la théorie des deux films permettent d'écrire

$$N_1 = uc_1 - D\frac{dc_1}{dr}, \tag{2a}$$

$$N_2 = uc_2 - D\frac{dc_2}{dr}, \tag{2b}$$

où N_1 et N_2 sont constantes sur l'épaisseur du film. Dans ces équations D représente le coefficient de diffusion, c_1 et c_2 les concentrations molaires des constituants et u, la composante radiale de la vitesse. N_1 et N_2 ne sont pas des grandeurs indépendantes. Un bilan thermique à l'interface conduit à la relation

$$N_1 l_1 + N_2 l_2 + q = 0, \tag{3}$$

où l_1 et l_2 représentent la différence à l'interface entre les enthalpies partielles molaires dans la vapeur et dans le liquide et q la différence à l'interface entre la quantité de chaleur transmise par conductivité dans la phase vapeur et la quantité de chaleur transmise par conductivité dans le liquide (tous les deux par unité de surface en unité de temps). Si nous considérons que la concentration totale c est pratiquement constante, les équations (2) et (3) conduisent à

$$u = \frac{N_1}{c}\left(1 - \frac{l_1}{l_2}\right) - \frac{q}{cl_2}. \tag{4}$$

En notant avec $c_{1,m}$ la concentration dans la masse de la phase vapeur, avec $c_{1,i}$ la concentration à l'interface et avec δ l'épaisseur du film, on obtient, en intégrant l'équation (2 a), la relation

$$c_{1,m} = c_{1,i}\, e^{-\frac{u\delta}{D}} + \frac{N_1}{u}\left(1 - e^{-\frac{u\delta}{D}}\right). \tag{5}$$

En introduisant le coefficient de transfert de masse k_V par l'expression

$$k_V^{-1} = u^{-1}\left(1 - e^{-\frac{u\delta}{D}}\right), \tag{6}$$

l'équation (5) s'écrit sous la forme

$$N_1 = k_V \frac{c_{1,m} - c_{1,i}\left(1 + \dfrac{q}{cl_2 k_V}\right)}{1 - \dfrac{c_{1,i}}{c}\left(1 - \dfrac{l_1}{l_2}\right)} = k_V c \frac{y - y_i\left(1 + \dfrac{q}{cl_2 k_V}\right)}{1 - y_i\left(1 - \dfrac{l_1}{l_2}\right)}. \tag{7}$$

Pour $l_1 \approx l_2$ (cas fréquemment rencontré), $k_V \approx cl_2/q\ (e^{q\delta/cl_2 D} - 1)$, et pour $u\delta/D$ petit, $k_V \approx D/\delta$. Des équations semblables, avec les mêmes

approximations (parmi lesquelles certaines sont cette fois-ci moins permises) peuvent être écrites également pour la phase liquide. On obtient

$$(8)\qquad N_1 = k_L \frac{c'_{1,i}\left(1 - \dfrac{q}{c' l_2 k_L}\right) - c'_{1,m}}{1 - \dfrac{c'_{1,i}}{c'}\left(1 - \dfrac{l_1}{l_2}\right)} = k_L c' \frac{x_i\left(1 - \dfrac{q}{c' l_2 k_L}\right) - x}{1 - x_i\left(1 - \dfrac{l_1}{l_2}\right)},$$

où

$$(9)\qquad k_L^{-1} = u'^{-1}\left(e^{\frac{u'\delta'}{D'}} - 1\right); \qquad u' = \frac{N_1}{c'}\left(1 - \frac{l_1}{l_2}\right) - \frac{q}{c' l_2}.$$

On a attribué à certaines grandeurs l'apostrophe pour les distinguer des grandeurs semblables utilisées pour la phase vapeur. Établissons également les autres équations qui sont nécessaires pour le calcul d'une colonne de rectification à remplissage. Certains bilans de matériaux permettent d'écrire les relations

$$(10)\qquad d\mathrm{L}x = d\mathrm{V}y = -N_1 a\,dz, \qquad d\mathrm{L}(1 - x) = d\mathrm{V}(1 - y) = -N_2 a\,dz,$$

où a représente la surface de contact entre les phases par l'unité de hauteur, z la distance jusqu'à la base de la colonne, L le débit molaire du liquide et V le débit molaire de la vapeur. En multipliant les premières équations avec l_1 et les deux dernières avec l_2 et en les additionnant, on obtient

$$(11)\qquad l_1\,d\mathrm{L}x + l_2\,d\mathrm{L}(1 - x) = l_1\,d\mathrm{V}y + l_2\,d\mathrm{V}(1 - y) = qa\,dz.$$

Le système d'équations obtenu dans la présente Note est complet et permet le calcul d'une colonne de rectification. *En conclusion* nous remarquons que la considération de l'influence du transfert de chaleur sur le processus de condensation-vaporisation qui a lieu à l'interface nous permet d'expliquer, au moins partiellement, la discordance entre la théorie classique de la rectification et l'expérience.

(*) Séance du 5 avril 1961.

(1) M. L. Jackson et N. H. Ceaglske, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 1950, p. 1188.

(2) H. Sawistowsky et W. Smith, *Ind. Eng. Chem.*, 51, 1959, p. 915.

(*Institut Polytechnique de Bucarest.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Relations entre chaleur d'immersion et chaleur d'adsorption*. Note (*) de M. **Louis Robert**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous montrons les relations qui existent entre la chaleur d'immersion et la chaleur moyenne d'adsorption en phase vapeur d'une part et la chaleur d'adsorption théorique d'une molécule isolée d'autre part. A partir des chaleurs molaires d'immersion, nous avons calculé ces chaleurs d'adsorption pour quelques hydrocarbures sur le noir de carbone et les avons comparées aux valeurs déterminées expérimentalement par adsorption en phase vapeur.

La relation de Hill [1] reliant la chaleur d'immersion d'un solide dans un composé liquide pur à la chaleur d'adsorption sur ce solide de la vapeur peut s'écrire

$$h_i^0 = h_i^\nu + \int_0^\nu (q_d - E_L)\, d\nu,$$

où h_i^0 est la chaleur d'immersion par centimètre carré de solide immergé, h_i^ν la chaleur d'immersion de 1 cm² du solide ayant adsorbé ν moles de vapeur du composé, q_d la chaleur molaire différentielle d'adsorption en phase vapeur, E_L la chaleur molaire de liquéfaction du composé.

Pour les solides dont la surface est tout à fait homogène, comme le graphite et les noirs de carbone graphitisés à très haute température, q_d présente généralement une brusque diminution quand la couche unimoléculaire de molécule adsorbée est complète, c'est-à-dire pour $\nu = \nu_m$, diminution jusqu'à la valeur de E_L. Dans la région $\nu < \nu_m$, q_d présente souvent un accroissement depuis une valeur E_A^0 pour $\nu = 0$. E_A^0 est la chaleur d'adsorption théorique pour une molécule seule subissant l'adsorption. L'accroissement de q_d pour $\nu_m > \nu > 0$ est dû aux interaction latérales entre molécules adsorbées.

Dans ces conditions, l'expérience montre que

$$h_i^{\nu_m} = h_L,$$

h_L étant l'enthalpie superficielle du composé liquide. Ceci revient à dire que le film unimoléculaire se comporte à l'immersion comme une phase liquide.

Écrivons que

$$\int_0^{\nu_m} (q_d - E_L)\, d\nu = \nu_m (E_A - E_L),$$

E_A représentant alors la chaleur molaire moyenne d'adsorption du composé sur le solide. C'est la valeur qu'on peut théoriquement calculer d'après le coefficient c de l'équation B.E.T. des isothermes d'adsorption.

On peut donc écrire pour ces solides à surface très homogène :

$$h_i^0 = h_L + \nu_m (E_A - E_L).$$

En appelant σ l'aire d'encombrement superficiel de la molécule dans la phase adsorbée, valeur que nous supposons identique dans le film d'adsorption à partir de la vapeur et à partir du liquide, on peut faire intervenir la chaleur d'immersion molaire comme nous l'avons défini dans une Note précédente [3] :

$$H^0_{i(M)} = 1,45\sigma h_i^0 = 1,45\sigma h_L + (E_A - E_L) \quad \text{cal/mole.}$$

Nous en avons déduit $(E_A - E_L)$ *dans le cas du noir de carbone* et comparé les valeurs à celles qui ont été déterminées expérimentalement par A. V. Kiselev [2] :

	h_i^0 (erg/cm²).	h_L.	$H^0_{i(M)}$.	$(E_A - E_L)$.	$E_A - E_L$ [d'après [2]].
n-hexane.........	113	49	9 000	5 100	4 500
n-octane.........	121,5	49,5	12 000	7 100	6 000
Benzène.........	110	68	6 600	2 500	2 000

Détermination de E_A^0. — Considérons l'immersion de 1 cm² de surface du solide dans le composé liquide. On peut écrire la chaleur d'immersion $h_i^0 = h_S - h_{SL}$, h_S étant l'enthalpie superficielle du solide et h_{SL} l'enthalpie de l'interface solide-liquide. Les molécules du liquide au contact du solide forment le film unimoléculaire superficiel. Supposons qu'on développe une surface de 1 cm² du liquide, de manière que les molécules de la couche superficielle du liquide aient la même orientation que lorsqu'elles seront au contact du solide. L'enthalpie superficielle de ce centimètre carré de surface liquide sera h'_L, valeur plus ou moins différente de h_L, selon l'importance des différences d'orientation des molécules entre l'état normal (surface libre du liquide) et l'état d'organisation recherchée.

Si l'on met en contact cette surface de 1 cm² de liquide, avec la surface de 1 cm² du solide, on recueillera une quantité de chaleur

$$h_A = h'_L + h_S - h_{SL} = h'_L + h_i^0.$$

Cette quantité de chaleur h_A (qui correspond à une chaleur d'adhésion) représente la chaleur d'adsorption théorique des ν_m moles se trouvant sur ce centimètre carré, soit $h_A = E_A^0 \nu_m$. Il s'agit bien en effet de E_A^0 puisque les énergies d'interactions latérales n'interviennent pas dans h_A : les molécules étant déjà organisées comme dans le film d'adsorption, l'interaction de chaque molécule avec le solide sera la même que celle qui serait provoquée par une molécule isolée. On a donc

$$h_i^0 + h'_L = E_A^0 \nu_m$$

ou

$$E_A^0 = 1,45\sigma h_i^0 + 1,45\sigma h'_L = H^0_{i(M)} + 1,45\sigma h'_L.$$

Pour les molécules de symétrie sphérique on a évidemment $h'_L = h_L$. Nous avons conservé cette relation en première approximation dans les calculs indiqués dans le tableau suivant concernant le noir de carbone :

	$H^0_{l(M)}$.	E^0_A.	E^0_A [d'après (2)].
n-hexane	9 000	12 900	11 800
n-octane	12 000	16 900	15 500
Benzène	6 600	10 650	10 000

Les valeur de E^0_A ainsi calculées pour les hydrocarbures, si elles sont un peu fortes, suivent bien les valeurs expérimentales, malgré l'hypothèse simplificatrice sur les valeurs de h'_L.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) HILL, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 520.

(2) A. V. KISELEV, *Proc. Second International Congress of Surface Activity II*, Londres, 1957, p. 168.

(3) L. ROBERT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2105.

(*Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France.*)

PHYSICOCHIMIE. — *Spectroscopie ultrasonore dans les solutions de hauts polymères : influence de la nature du polymère et de la masse moléculaire.* Note (*) de MM. **Sauveur Candau**, **Raoul Zana** et **Roger Cerf**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Étude comparative de l'absorption spécifique en fonction de la fréquence (0,8 à 20 Mc/s) de solutions de polystyrène, polyméthacrylate de méthyle, polyacrylate de méthyle et d'une *n*-paraffine dans le benzène.

Nous présentons les résultats de mesures systématiques d'absorption des ultrasons dans des solutions de hauts polymères effectuées à l'aide d'une méthode précédemment décrite [spectroscopie à fréquence continûment variable ([1])]. Toutes les mesures ont été faites dans le domaine de fréquences 0,8 à 20 Mc/s sur des échantillons sensiblement monodispersés en solution dans le benzène.

1. Comparaison des courbes d'absorption en fonction de la fréquence pour différents polymères. — La figure 1 montre les

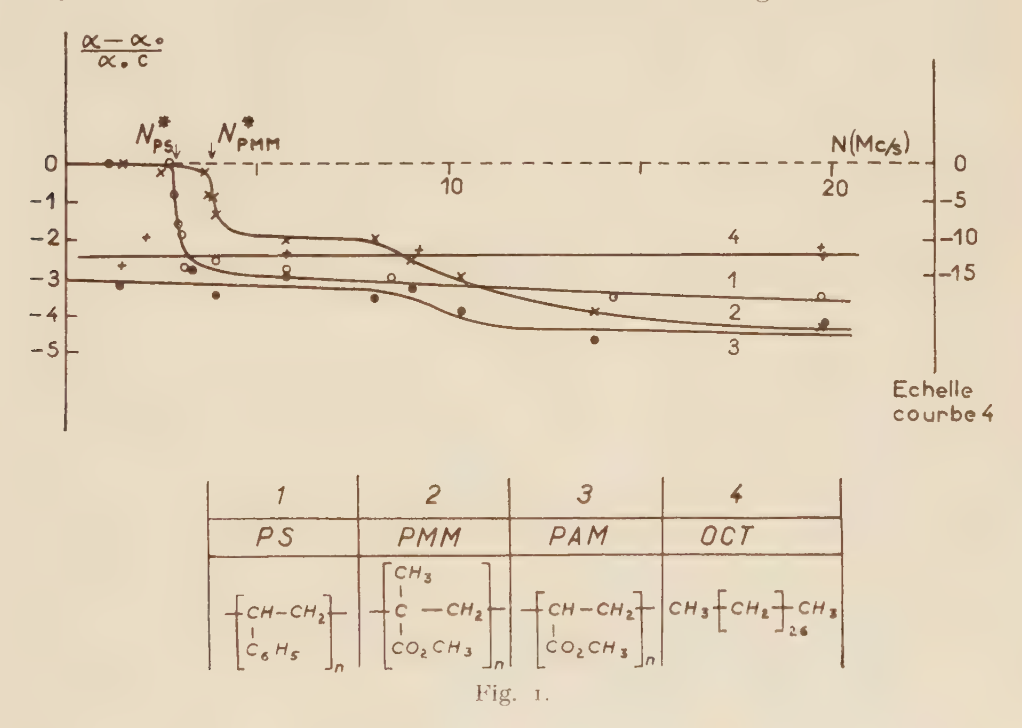


Fig. 1.

variations de $(\alpha - \alpha_0)/\alpha_0 c$ (où α est l'absorption de la solution, α_0 celle du solvant, et c la concentration de la solution exprimée en grammes par centimètre cube), en fonction de la fréquence N, pour les solutions suivantes :

1 : un polystyrène (PS) de masse moléculaire M = 60 000 à la concentration $c = 8,42.10^{-2}$;

2 : un polyméthacrylate de méthyle (PMM), M=350 000; $c=6,49.10^{-2}$;
3 : un polyacrylate de méthyle (PAM), M=100 000 environ; $c=2,58.10^{-2}$;
4 : une *n*-paraffine, le *n*-octacosane ($C_{28}H_{58}$), M = 394; $c = 1,97.10^{-2}$.

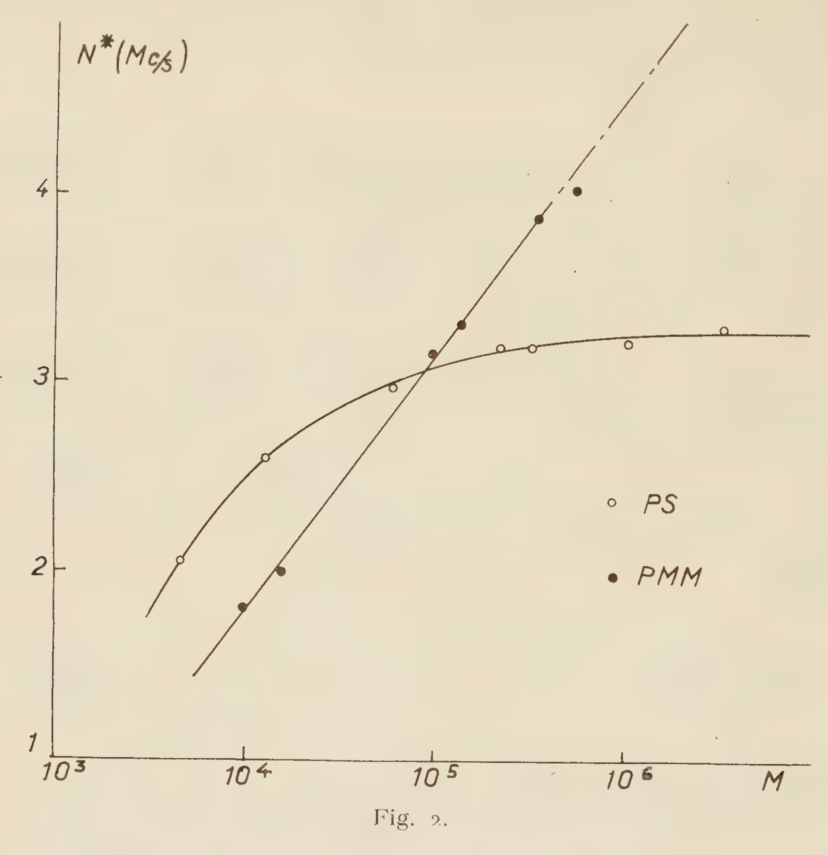


Fig. 2.

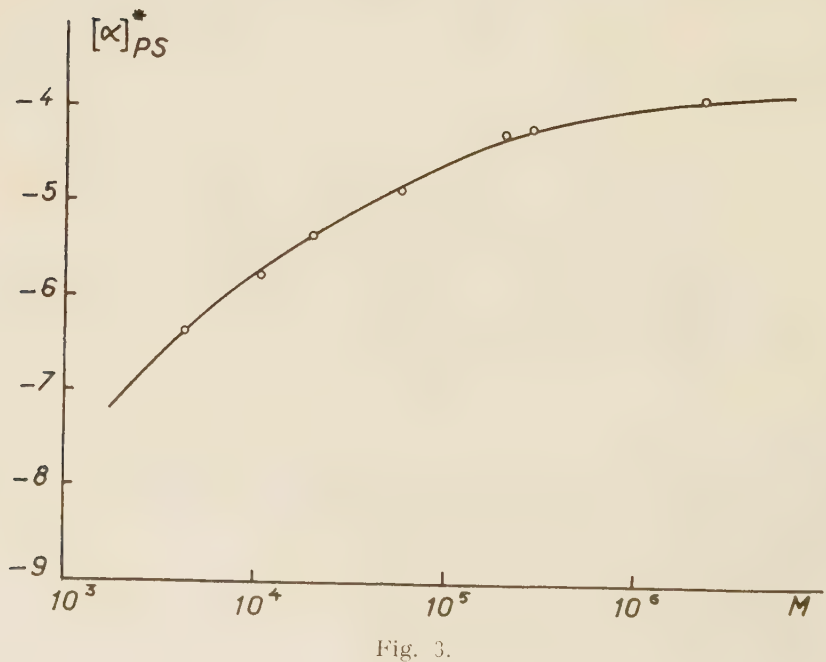


Fig. 3.

On reconnaît sur la courbe 1 le comportement précédemment décrit pour le polystyrène dans le benzène [1], c'est-à-dire l'existence d'une brusque chute d'absorption dans un domaine étroit de fréquences. La fréquence inflexionnelle correspondante sera appelée ici N^*_{PS}.

Dans le cas du polyméthacrylate de méthyle on observe deux chutes successives. La première est rapide, et analogue à celle du polystyrène; la fréquence inflexionnelle correspondante sera appelée N^*_{PMM}.

Le polyacrylate de méthyle présente une seule chute, beaucoup moins brusque, analogue à la deuxième chute enregistrée pour le polyméthacrylate de méthyle.

Le *n*-octacosane ne présente aucune variation d'absorption spécifique dans le domaine de fréquences exploré. Le degré de polymérisation de ce produit est inférieur à celui des trois précédents; mais pour une autre chaîne sans groupements latéraux, un polyoxyéthylène glycol de masse $M = 3\,000$, de degré de polymérisation comparable à celui des autres produits étudiés, nous n'avons également observé aucune variation d'absorption.

Des résultats analogues ont été obtenus pour des solutions de ces polymères à d'autres concentrations. On a constaté que, comme dans le cas du polystyrène [où N^*_{PS} était indépendant de la concentration [1]], les différentes fréquences inflexionnelles sont insensibles à la concentration.

2. Influence de la masse moléculaire. — *a. Sur les fréquences inflexionnelles.* — La figure 2 montre les variations de N^*_{PS} et N^*_{PMM} en fonction du logarithme de la masse moléculaire M.

On notera que N^*_{PS} tend vers une limite aux grandes valeurs de M, pratiquement atteinte pour $M = 2.10^5$, tandis que N^*_{PMM} continue de croître au-delà de $M = 10^6$.

b. Sur les chutes d'absorption. — La figure 3 montre les variations de l'absorption intrinsèque haute fréquence $[\alpha]^*$ avec le logarithme de M pour le polystyrène; ($[\alpha]^*_{PS} = \lim[(\alpha - \alpha_0)/\alpha_0 c]_{c\to 0}$ pour $N > N^*_{PS}$).

Les principales conclusions de cette étude sont les suivantes : *a.* le nombre et la raideur des chutes d'absorption dépendent de la structure du motif élémentaire, c'est-à-dire essentiellement des groupements latéraux, puisque les chaînes 1, 2, 3, 4 ont le même squelette; *b.* pour chaque polymère, les valeurs numériques des fréquences inflexionnelles sont insensibles à la concentration et varient avec le degré de polymérisation (selon des lois différentes pour les différents polymères).

(*) Séance du 5 avril 1961.

[1] R. Cerf, R. Zana et S. Candau, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 681.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude cinétique du système urée-uréase à l'aide du microcalorimètre différentiel E. Calvet.* Note (*) de M[lle] **Viviane Durand**, présentée par M. Georges Champetier.

L'hydrolyse de l'urée catalysée par l'uréase est étudiée en enregistrant simultanément la variation de débit thermique au microcalorimètre, et les variations de conductibilité et de pH.

Le microcalorimètre différentiel et à compensation de E. Calvet nous a permis d'enregistrer directement la variation du débit thermique en fonction du temps au cours de l'évolution de systèmes complexes tels que certains mécanismes enzymatiques.

Nous avons réalisé toute une série d'essais de longue durée (de 24 à 48 h) sur l'hydrolyse de l'urée catalysée par l'uréase en nous plaçant initialement dans les conditions proposées par Sumner (²) pour la détermination des activités uréolytiques, et en modifiant ensuite progressivement le rapport des concentrations de l'enzyme et du substrat.

Les essais ont été faits en présence de tampon aux phosphates. Les solutions d'enzyme contenaient de 0,10 à 2 unités Sumner/ml.

La variation du rapport des concentrations de l'enzyme et du substrat entraîne en présence de tampon phosphates, une modification de la forme des thermogrammes qui traduit une évolution progressive depuis un type correspondant à une vitesse d'hydrolyse décroissant régulièrement à des types présentant des maximums secondaires de vitesse.

1. Tampon phosphates 0,2 M; urée 3 % : 10 ml; uréase = 0,23 unités/ml : 0,3 ml.
2. » » 0,2 M; » 1 % : 10 ml; » = 0,18 » 1 ml.
3. » » 0,2 M; » 1,5 % : 5 ml; » = 0,23 » 1 ml.

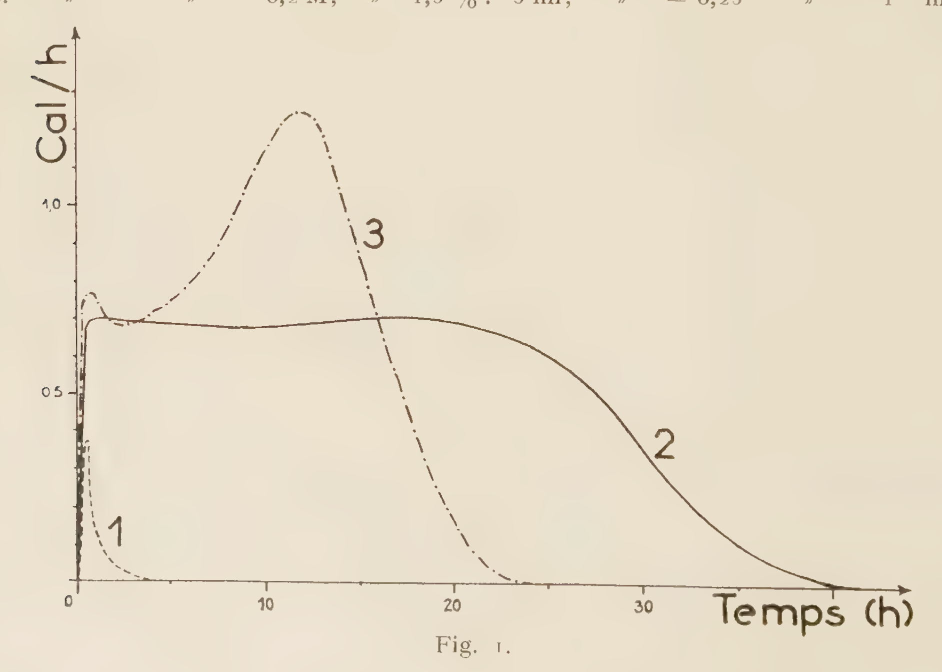


Fig. 1.

Ces thermogrammes mettent très nettement en évidence l'inhibition du système en présence d'excès d'urée (n° 1 : urée à 3 %) et confirment sur ce point parfaitement les données de Laidler et Hoare [3].

Des mesures de conductibilité ont été réalisées parallèlement aux essais calorimétriques. Bien que les mécanismes élémentaires de l'hydrolyse ne soient pas entièrement élucidés, et que les produits intermédiaires soient mal connus, on peut admettre que le résultat global peut se schématiser sous la forme

$$H_2NCONH_2 + 2H_2O \rightarrow CO_3(NH_4)_2.$$

A l'augmentation de la quantité d'ions NH_4^+ dans la solution correspond une diminution de la résistivité, qu'il est possible d'enregistrer.

De plus, bien que ces hydrolyses soient toujours réalisées en présence de tampon relativement concentré, les quantités d'ions NH_4^+ formées au cours de la réaction sont assez importantes pour modifier de façon sensible au bout d'un certain temps le pH de la solution. Il nous a paru intéressant d'étudier cette variation de pH. Compte tenu du coefficient tampon de la solution utilisée (dont la courbe d'alcalinisation est connue), la variation de pH au cours de l'hydrolyse permet de suivre également l'état d'avancement de la réaction bien que la modification de pH puisse influencer la vitesse de réaction.

Nous donnons ici les trois courbes simultanées de thermocinétique, de variation de conductibilité et de variation de pH correspondant à un système ainsi défini : tampon phosphates : 0,2 M; urée 1,5 % : 5 ml; uréase 1 %: 1 ml; activité uréolytique : 0,2 unités/ml.

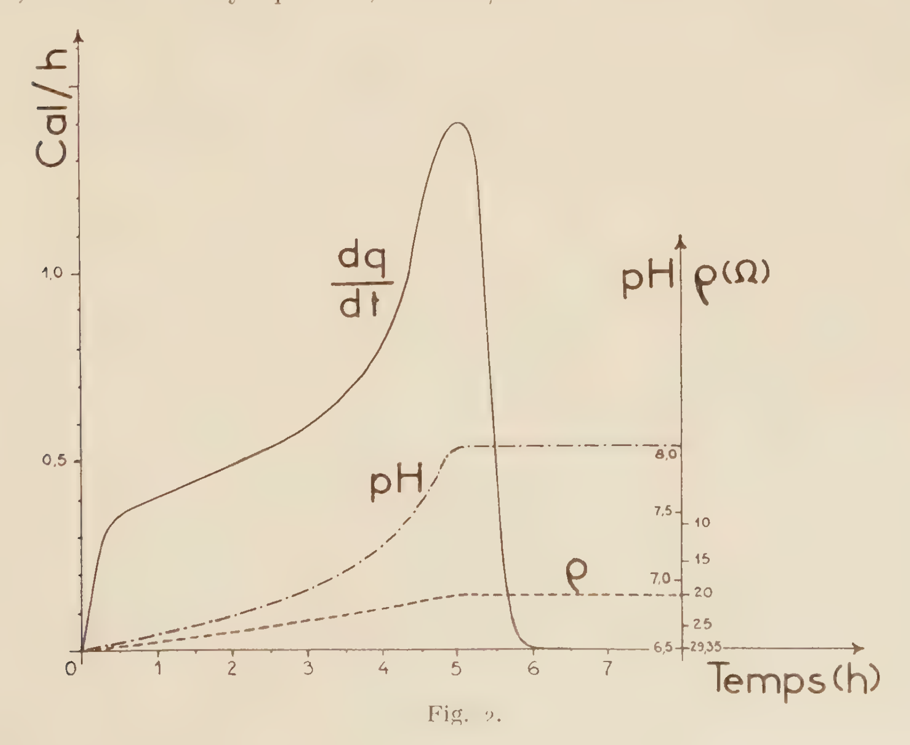


Fig. 2.

Le thermogramme traduit évidemment les variations du débit thermique en fonction du temps soit dq/dt tandis que les enregistrements de conductibilité et de pH donnent une courbe fonction des quantités totales de produits présents à un instant donné. Ces deux dernières courbes représentent donc une forme intégrale par rapport au thermogramme.

Il est intéressant de constater la remarquable concordance qui existe entre les trois enregistrements (compte tenu de l'intervention de la constante de temps du microcalorimètre, au départ et lors du retour au zéro à la fin de la réaction (4). Il est possible par conséquent d'étudier sous trois aspects différents, la vitesse de l'hydrolyse enzymatique de l'urée. On peut y adjoindre également les courbes donnant en fonction du temps les quantités d'ions NH_4^+ formées, déterminées par colorimétrie en présence de réactif de Nessler.

Dans le cas où des phénomènes thermiques secondaires sont susceptibles de se produire (phénomènes d'adsorption, formation de complexes enzyme-substrat, par exemple) la comparaison de ces différentes courbes entre elles peut permettre de déterminer les quantités de chaleur qui sont imputables à l'hydrolyse proprement dite d'une part, et aux autres phénomènes secondaires d'autre part.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1956.

(2) J. B. Sumner et D. B. Hand, *J. Biol. Chem.*, 76, 1928, p. 149-162.

Soit : 1 ml de solution d'urée à 3 % + 1 ml de solution enzymatique dans un tampon phosphates à pH 7 à 20°. L'unité Sumner est la quantité d'uréase qui produit en 5 mn 1 mg d'azote ammoniacal.

(3) M. J. Laidler et J. P. Hoare, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2699-2702.

(4) E. Calvet et F. Camia, *J. Chim. Phys.*, 1958, p. 818-826.

(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse, Marseille,* 35 *bis, rue de Turenne, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Initiation hétérogène des réactions en chaînes : cas des autoxydations en phase liquide.* Note (*) de M. **Jacques Burger**, Mlles **Colette Meyer**, **Geneviève Clément** et M. **Jean-Claude Balaceanu**, présentée par M. Paul Pascal.

On a montré qu'au cours d'une réaction d'oxydation d'oléfine par l'oxygène en phase liquide, de petites quantités d'oxydes métalliques (CuO, MnO_2, Cr_2O_3, NiO + Cr_2O_3) jouent le rôle d'initiateur. La période d'induction est supprimée, la vitesse d'oxydation est augmentée. Les données cinétiques conduisent à interpréter cet effet comme une initiation hétérogène de la réaction d'oxydation en chaînes.

Les théories actuelles de la physique du solide amènent à considérer les semi-conducteurs comme des corps pourvus de valences libres ([1]). Ces solides pourraient donc être utilisés pour initier des réactions en chaînes par radicaux. On signale, du reste, dans quelques travaux, un certain nombre de réactions hétérohomogènes mises en évidence, soit par calorimétrie différentielle ([1]), soit par la réduction des périodes d'induction ([2]).

Cette hypothèse de l'initiation hétérogène par un solide a été examinée en choisissant, comme réaction en chaîne, la réaction d'autoxydation d'un hydrocarbure par l'oxygène en phase liquide. Les réactions d'autoxydation sont, en effet, bien connues, aisées à suivre expérimentalement et d'une interprétation sûre. Leur mécanisme est le suivant ([3]), ([4]) :

Initiation :	→ radicaux libres R• ou RO_2•	(Vi)
Propagation :	R• + O_2 → RO_2•	
	RO_2• + RH → RO_2H + R•	(kp)
Rupture :	RO_2• + RO_2• →	(kt)

Ce schéma réactionnel conduit à l'expression de la vitesse

$$V = Vi^{\frac{1}{2}}\,kp\,kt^{-\frac{1}{2}}\,[RH].$$

L'initiation de telles réactions est effectuée, en général, à l'aide d'initiateurs tels que les peroxydes et les azonitriles dont la décomposition thermique fournit des radicaux libres. En l'absence d'initiateur, la réaction d'oxydation présente une période d'induction à la fin de laquelle se forme une très faible quantité d'hydroperoxyde qui, en se décomposant, finit par jouer le rôle d'un initiateur dont la concentration croît constamment.

Dans le présent travail, nous avons mis en évidence l'action initiatrice des semi-conducteurs en étudiant l'oxydation d'une oléfine liquide en présence d'une certaine quantité d'un oxyde métallique mis en suspension dans l'oléfine. L'étude a été effectuée sur le cyclohexène et le méthyl-2-butène-2 en présence d'oxydes de métaux à plusieurs valences tels que CuO, MnO_2, Cr_2O_3 et le mélange à parties égales NiO + Cr_2O_3. La technique expérimentale consiste à agiter la suspension de solide dans l'hydro-

carbure, dans un récipient thermostaté relié à une burette à oxygène. L'agitation est suffisante pour que les phénomènes de diffusion ne soient plus limitatifs. La réaction est suivie en fonction du temps par la mesure du volume d'oxygène absorbé à pression constante, et par dosage des hydroperoxydes formés ([5]). Suivant les expériences, on constate un rendement par rapport à l'oxygène consommé de 80 à 95 % en hydroperoxyde de cyclohexényle et de 35 à 70 % en hydroperoxydes de méthyl-2-buténylе. Avec tous les oxydes utilisés, on a obtenu un effet important se traduisant :

1° par la suppression de la période d'induction. Alors qu'à 60°, le cyclohexène exempt de traces d'hydroperoxyde ne s'oxyde qu'après une période d'induction d'au moins 1 h, il s'oxyde immédiatement en présence d'oxyde métallique. De même, la période d'induction est nulle dans le cas du méthyl-2-butène-2 à 25°, alors qu'il ne s'oxyde pas à cette température en présence d'un initiateur classique;

2° par l'augmentation de la vitesse initiale d'oxydation.

Ainsi, pour le cyclohexène, on obtient les résultats suivants, en comparant avec des initiateurs classiques, à température et concentration égales ([6]) :

Initiateur.	Concentration de l'initiateur (mol/l).	Vitesse d'oxydation (mol/l/s).	Température (°C).
Hydroperoxyde de cyclohexényle	0,035	4.10^{-6}	60
CuO	0,035	22 »	60
Peroxyde de benzoyle	0,5	45 »	45
CuO	0,5	83 »	45
ADBN	0,06	34 »	60
CuO	0,06	31 »	60

De même, le méthyl-2-butène-2 s'oxyde à 25° avec une vitesse de $1,5.10^{-5}$ mol/l/s en présence de MnO_2 à la concentration de 60 g/l, alors que sa vitesse d'oxydation est nulle à cette température dans les conditions habituelles d'oxydation.

On voit donc que les oxydes métalliques apparaissent comme des agents activants de cette réaction. Pour confirmer l'hypothèse d'une initiation de chaînes par le solide, nous avons étudié les caractéristiques cinétiques de cette réaction et montré qu'elles correspondent à celles de la réaction en chaîne avec une initiation homogène :

1° par rapport à la concentration en oxyde, la réaction présente un ordre voisin de 1/2, sauf pour les faibles quantités de solide. Ce résultat, indépendant de la vitesse d'agitation, est en accord avec le schéma général des réactions d'autoxydation, si l'on admet que la vitesse d'initiation est proportionnelle à la masse de solide.

Par ailleurs, l'énergie d'activation apparente de la réaction est de 12 000 cal/mole [ce qui conduirait à la valeur de 7 000 cal/mole pour l'initiation, si l'on admet la valeur classique de 8 500 cal/mole pour la propagation ([7])];

2° par rapport à l'oxygène, la réaction est d'ordre 0 lorsque la pression d'oxygène varie de 260 à 460 mm Hg. Si l'oxyde métallique intervenait comme catalyseur et non comme initiateur de chaînes, la vitesse d'oxydation dépendrait de la pression, à moins d'admettre une saturation du catalyseur; elle devrait aussi présenter un ordre 1 par rapport au solide, alors que l'ordre obtenu expérimentalement est légèrement supérieur à 1/2.

Remarquons, enfin, que le mécanisme n'est pas celui d'une réaction en chaînes branchées dégénérées dans laquelle le solide décomposerait l'hydroperoxyde, car il faudrait que celui-ci ait eu le temps de se former et il y aurait alors une période d'induction. Ce dernier type de réaction est observé en présence de solides tels que l'alumine ou le quartz qui augmentent la vitesse d'oxydation mais ne suppriment pas la période d'induction.

L'action initiatrice des oxydes métalliques dans cette réaction d'oxydation est donc mise en évidence par la suppression de la période d'induction et le déclenchement immédiat d'une réaction qui a tous les caractères chimiques et cinétiques d'une réaction en chaînes par radicaux libres. D'après le mécanisme classique des réactions en chaîne à rupture biparticulaire, la vitesse globale de ces réactions varie comme la racine carrée de la vitesse d'initiation : c'est approximativement ce que l'on a observé en étudiant l'influence de masses suffisantes d'oxyde sur la vitesse d'oxydation.

Cette étude met en évidence, par ailleurs, l'intérêt des réactions d'autoxydation et, d'une façon générale, des réactions en chaînes pour détecter l'existence de valences libres en multipliant leur action par la longueur de la chaîne.

(*) Séance du 5 avril 1961.

(1) N. N. SEMENOV, *Some problems of chemical kinetics and reactivity*, Pergamon Press, London, 1958.

(2) M. PAGET et R.-M. UTRILLA et J.-C. BALACEANU, *Contribution à l'oxydation catalytique et thermique du propane en formol*, à paraître au *Bulletin de la Société de Chimie*, 1961.

(3) J. L. BOLLAND, *Quart. Rev.*, 3, 1949, p. 1.

(4) J. C. JUNGERS et coll., *Cinétique chimique appliquée*, Technip, Paris, 1958.

(5) C. D. WAGNER, R. H. SMITH et E. D. PETERS, *Analytical chemistry*, 19, 1947, p. 979.

(6) Il est à remarquer que la comparaison à molarité égale, entre initiateur dissous et initiateur solide, est défavorable au solide dont l'activité est localisée à la surface.

(7) J. L. BOLLAND, *Trans. Faraday Soc.*, 46, 1950, p. 358.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la décomposition thermique des séléniates simples et doubles de cobalt et de potassium, rubidium et césium.* Note (*) de Mme **Colette Malard**, présentée par M. Marcel Delépine.

Pour des températures régulièrement croissantes allant de 20 à 1000°, les séléniates doubles de cobalt et de potassium, rubidium et césium passent par plusieurs états intermédiaires pour arriver au mélange séléniate alcalin et oxyde CoO. Le séléniate de cobalt donne finalement le mélange CoO et Co_3O_4. Les séléniates alcalins sont stables.

Nous avons suivi la décomposition thermique des séléniates simples et doubles de cobalt et de potassium, rubidium et césium par thermogravimétrie à température régulièrement croissante et par observation aux rayons X des états intermédiaires.

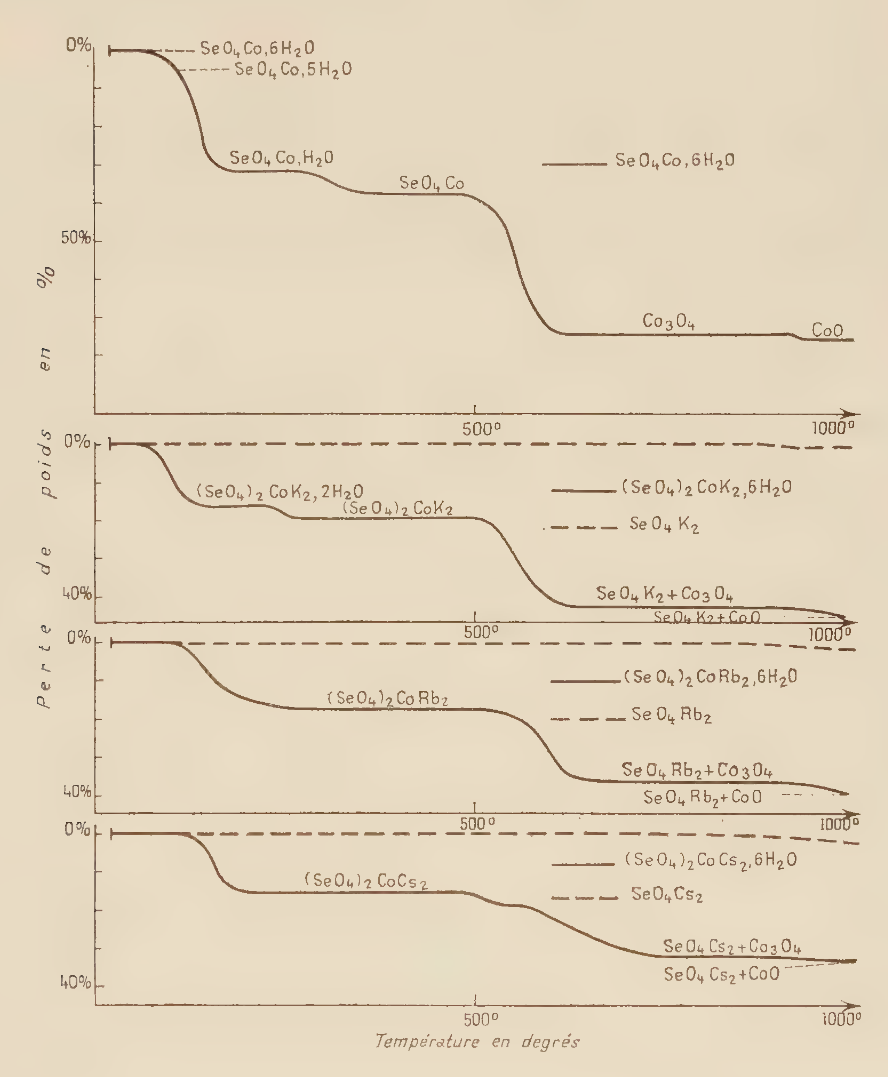
La thermobalance utilisée est du type Chévenard-Joumier. Nous l'avons fait fonctionner à l'air ambiant, la vitesse de chauffe étant réglée à 150°/h et les prises d'essai de 0,5 g environ, comme dans nos études précédentes [1], [2].

Nous avons obtenu les diagrammes X de Debye et Scherrer avec la radiation $K_\alpha Fe$ et une chambre standard de 240 mm de circonférence. Les échantillons sont placés dans des tubes en verre de Lindeman. En dehors des corps de départ, les résidus à haute température sont refroidis et observés à la température ordinaire. Par cette méthode, nous avons suivi tous les accidents des courbes thermogravimétriques, ce qui nous a permis de caractériser les différents composés et de calculer les distances réticulaires de chacun.

La figure résume les résultats thermogravimétriques. Le séléniate de cobalt hexahydraté se décompose vers 45° et donne le pentahydrate (90-100°), le monohydrate (180-270°), le sel anhydre (360-460°), l'oxyde Co_3O_4 (620-920°), puis l'oxyde CoO avec des traces d'oxyde Co_3O_4 jusqu'à 1000°. Bien que la courbe ne présente pas de palier pour le pentahydrate, mais seulement un coude, le corps a été isolé et caractérisé par son diagramme aux rayons X. Pour les différents hydrates et le sel anhydre, nos résultats concordent avec ceux donnés par Klein [3]. L'oxyde Co_3O_4 n'a pas été obtenu par Genois [4] qui opérait à température constante.

Les séléniates doubles de cobalt et de potassium, rubidium et de césium hexahydratés se comportent de manière analogue, mais seul celui de potassium nous a donné un dihydrate (140-240°) cristallisé et caractérisé aux rayons X. Ces trois séléniates doubles commencent à se décomposer entre 80-110°. Les séléniates doubles anhydres se forment vers 260° et sont stables jusqu'aux environs de 480°; leur décomposition aboutit au mélange séléniate alcalin et oxyde Co_3O_4, entre 650-700° et 850-900°. Ensuite les courbes indiquent une nouvelle perte de poids qui n'est pas

terminée à 1000°. Les diagrammes de rayons X à cette dernière température mettent en évidence un mélange de séléniate alcalin et d'oxyde CoO. Les courbes thermogravimétriques des séléniates doubles cobalt-rubidium et cobalt-césium présentent un ralentissement pour une composition avoisinant le dihydrate et nous avons essayé de caractériser les composés



Perte de poids en pour-cent en fonction de la température en degré.

correspondants aux rayons X. Tous les clichés pris dans ces domaines ne présentent pas de raies, ce qui semble indiquer que les corps sont amorphes ou en transformation. Ces dihydrates ont été signalés par Ferguson [5] au cours d'une étude par les tensions de dissociation. Un contrôle aux rayons X pour le ralentissement de perte de poids observé entre 520 et 570° ne nous a pas indiqué de composé nouveau : les clichés n'offrent pas de raies ou celles du mélange séléniate alcalin et trace de l'oxyde Co_3O_4.

L'évolution thermogravimétrique des séléniates alcalins a été suivie antérieurement ([1]). L'étude aux rayons X des différents résidus précise la *stabilité des séléniates alcalins* jusqu'à 1000°; les diagrammes deviennent de plus en plus nets au fur et à mesure que la température s'élève. Les légères pertes de poids enregistrées à partir de 800° pour le potassium, 750° pour le rubidium, 700° pour le césium semblent dues à une vaporisation à haute température.

(*) Séance du 20 mars 1961.

([1]) N. Demassieux et C. Malard, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1429 et 1544; 248, 1959, p. 805.

([2]) C. Malard, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2761.

([3]) Klein, *Thèse*, *Ann. Chim.*, 14, 1940, p. 263.

([4]) Genois, *Thèse*, Montpellier, 1945, n° 299.

([5]) Ferguson, *J. Chem. Soc.*, 1925, p. 2096.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la pyrolyse de quelques composés organiques de vanadyle.* Note (*) de MM. **Jacques Pâris** et **Jean-Claude Merlin**, présentée par M. Georges Champetier.

Les méthodes d'obtention de quelques composés organiques du vanadyle (formiate, acétate, citrate et succinate) ont été précisées. L'étude de leur pyrolyse, à l'air, sous vide ou en atmosphère, soit inerte, soit réductrice, ont permis de dégager les principaux résultats suivants : 1° la décomposition de ces sels, à l'air, aboutit régulièrement à V_2O_5; 2° la pyrolyse sous vide des composés riches en carbone (citrate, succinate) conduit à un mélange d'oxyde et de carbure VC; celle du formiate aboutit à des oxydes amorphes à 250° C, susceptibles de perdre de l'oxygène en fonction du vide et de la température; 3° la pyrolyse en atmosphère réductrice (H_2) conduit, dans le cas du formiate, à V_2O_3 amorphe qu'on peut stabiliser par cristallisation à 800°.

Les sels organiques du vanadium tétravalent ont été signalés depuis fort longtemps [1], [2], [3], mais on ne trouve jusqu'à présent aucun renseignement sur leur pyrolyse dans la littérature. Nous avons donc repris l'étude du formiate, de l'acétate, du succinate et du citrate de vanadyle, tant au point de vue de leur préparation qu'à celui de leur décomposition.

Par dissolution de l'hydroxyde de vanadyle dans l'acide formique, ou réduction d'anhydride vanadique en suspension dans une solution aqueuse d'acide formique par l'hydrogène sulfuré, on obtient des cristaux bleus, stables à l'air, répondant à la formule $VO(HCOO)_2\ 1\ H_2O$. Nous n'avons jamais pu retrouver le composé signalé par Gain [1] : $(CHO_2)_2\ V_2O_4\ 2\ H_2O$.

La dissolution de VO_2H_2O dans une solution aqueuse d'acide acétique en atmosphère inerte, préconisée par Gain [1] pour l'obtention de l'acétate $(CH_3COO)_2\ V_2O_4\ 5\ H_2O$ conduit à un mélange d'oxydes de vanadium compris entre VO_2 et V_2O_5. Nous avons préparé l'acétate anhydre $VO(CH_3COO)_2$ par action de l'acide acétique pur sur VO_2H_2O en atmosphère inerte. Les cristaux verts obtenus s'hydrolysent facilement, à l'air humide en libérant de l'acide acétique.

L'attaque de l'hydroxyde de vanadyle rose par une solution aqueuse d'acide succinique, à chaud, en atmosphère inerte, conduit au succinate anhydre jaune :

$$VO\langle\begin{matrix} COO-CH_2 \\ \quad\quad | \\ COO-CH_2 \end{matrix}$$

conforme au sel signalé par Grippa [2].

La réduction de l'anhydride vanadique en suspension dans une solution aqueuse d'acide citrique et de citrate d'ammonium conduit à une solution bleue qui, par évaporation, laisse déposer des cristaux bleus stables à l'air auxquels nous avons attribué la formule :

$$NH_4[(VO)_2O(C_6H_5O_7)]5H_2O.$$

La pyrolyse de ces composés organiques, suivie par analyse thermogravimétrique dans différentes conditions, conduit à des oxydes qui se révèlent, à l'analyse aux rayons X, stœchiométriques ou non, amorphes ou finement cristallisés, particulièrement intéressants dans le cas du formiate de vanadyle. L'acétate se décomposant déjà partiellement à l'air ne nous a pas donné de résultats très significatifs lors de sa pyrolyse.

Le succinate chauffé à l'air entre 250 et 380° C et le citrate dès 60° C mais plus rapidement entre 200 et 370° C aboutissent à un résidu d'anhydride vanadique. Le citrate de vanadyle anhydre n'a pu être préparé.

Sous vide, la décomposition se fait en deux étapes : jusqu'à 400° C elle conduit à un mélange de carbone et d'oxydes de vanadium intermédiaires entre VO_2 et V_2O_3 ; puis de 400 à 800° C, la réduction de plus en plus rapide de ces oxydes par le carbone aboutit à un mélange de sesquioxyde V_2O_3 et de monocarbure VC. Remarquons qu'une carburation de vanadium n'a jamais été signalée à des températures aussi basses.

La courbe thermogravimétrique effectuée avec une thermobalance Chevenard en atmosphère ordinaire avec un programme de montée de température de 90°/h montre que la déshydratation et la décomposition du formiate de vanadyle se poursuivent en même temps entre 150 et 250° C pour aboutir à de l'anhydride vanadique.

La pyrolyse entre 150 et 250° C, en atmosphère inerte (azote ou argon), de ce même composé laisse un résidu noir, amorphe, très oxydable à l'air, ce qui rend son analyse chimique très peu précise.

Si, par contre, nous faisons subir à ce résidu amorphe un chauffage sous argon pur et sec pendant 12 h à 700° C, cette poudre cristallise et devient ainsi moins sensible à l'oxydation : nous avons par ce traitement « stabilisé » la phase. L'analyse chimique et les distances interréticulaires comparées à celles d'Andersson [4] démontrent qu'il s'agit d'un oxyde non stœchiométrique $VO_{1,85}$. La courbe thermogravimétrique effectuée à l'aide d'une thermobalance Ugine-Eyraud montre que le formiate se décompose sous vide entre 150 et 250° C pour donner un oxyde amorphe très oxydable à l'air, qui peut perdre de l'oxygène si l'on continue de chauffer sous vide jusqu'à 800° C. Le résidu de pyrolyse dépend alors des conditions expérimentales : degré de vide, température, durée de maintien à une température donnée, comme le montrent nos résultats résumés dans le tableau suivant :

Expérience.	Vide (mm Hg).	Température (°C).	Oxyde obtenu.
1.	1.10^{-3}	250	Amorphe, oxydable à l'air
2.	1.10^{-1}	450 (12 h)	VO_2 finement cristallisé
3.	1.10^{-2}	800	$VO_{1,85}$
4.	1.10^{-3}	850	$VO_{1,60}$

L'oxyde amorphe obtenu par décomposition sous vide du formiate de vanadyle entre 150 et 250° C est donc particulièrement réactif : chauffé sous vide il perd de l'oxygène d'autant plus facilement que le vide est

meilleur et la température plus élevée. Par contre, la pyrolyse de l'hydroxyde de vanadyle, même sous une pression de 10^{-3} mm Hg et à une température de 800° C aboutit à un dioxyde VO_2 stœchiométrique.

La décomposition du formiate de vanadyle en atmosphère d'hydrogène pur conduit entre 150 et 250° C à un oxyde amorphe très oxydable à l'air qui, stabilisé par chauffage sous argon à 800° C pendant 12 h, correspond au sesquioxyde V_2O_3. Quelles que soient les conditions de montée de température et la température finale à laquelle on termine la réduction par l'hydrogène, nous n'avons jamais pu obtenir un oxyde inférieur au sesquioxyde. Par ailleurs, il n'est pas nécessaire d'effectuer la réduction au moment de la décomposition du formiate pour arriver à ce stade. L'action de l'hydrogène à 250° C sur l'oxyde amorphe obtenu par décomposition du sel organique sous argon, conduit encore après stabilisation (sous argon à 800° C) au sesquioxyde V_2O_3. Remarquons, que dans ces mêmes conditions, l'hydrogène réduit seulement partiellement le dioxyde cristallisé VO_2 en un oxyde non stœchiométrique $VO_{1,75}$.

L'intérêt de l'oxyde V_2O_3 amorphe obtenu à basse température mérite d'être signalé en raison de sa très grande réactivité que nous avons mise en évidence, d'une part en suivant son oxydation à l'air et d'autre part, en montrant qu'à la différence du sesquioxyde cristallisé, il se dissout dans les acides (possibilité d'obtention de solutions de sels vanadeux).

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) G. Gain, *Ann. Chim. Phys.*, [8], 14, 1908, p. 224.
(2) A. Grippa, *Ann. Chim. Applicata*, 20, 1930, p. 244.
(3) G. Canneri, *Gazz. Chim. Ital.*, 56, 1926, p. 637.
(4) G. Andersson, *Acta Chem. Scand.*, 8, 1954, p. 1599.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Lyon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de quelques dérivés α-disubstitués de la mescaline.* Note (*) de MM. **Ghislain Schwachhofer** et **Jean Chopin**, présentée par M. Marcel Delépine.

Une série de dérivés α-méthylés α-arylés de la mescaline et de dérivés β-méthylés β-arylés de son homologue supérieur ont été préparés à partir des nitriles obtenus par condensation du chlorure de triméthoxy-3.4.5 benzyle et de nitriles hydratropiques diversement substitués.

Dans le cadre de recherches sur de nouveaux dérivés de la mescaline (β-triméthoxy-3.4.5 phényléthylamine), susceptibles d'activité psychotropique ou antimitotique, nous avons complété notre précédente synthèse de l'α-diméthylmescaline [1] par celle d'une série d'α-méthylmescalines et de β-méthylhomomescalines substituées respectivement en α et en β par un reste arylé.

Nous avons cette fois utilisé une technique entièrement différente, précédemment décrite par l'un de nous [2] pour la préparation de l'α-méthyl α-phényl β-anisyléthylamine.

Le chlorure de triméthoxy-3.4.5 benzyle (I) a été condensé dans l'ammoniac liquide avec les dérivés sodés des nitriles hydratropiques (II, X = CN)

CH_3O, CH_3O, CH_3O, CH_2Cl (I) + CH_3–CH–X, R, R′, R″ (II) $\xrightarrow{Na/NH_3}$ CH_3O, CH_3O, CH_3O, –CH_2–C(CH_3)(X)–, R, R′, R″ (III)

dans lesquels R, R′, R″ = H ou OCH_3, conduisant ainsi aux nitriles suivants :

— β-(triméthoxy-3.4.5 phényl) α-méthyl α-phénylpropionitrile (III, X = CN, R = R′ = R″ = H). F 99°; λ_M 269 mμ (log ε = 3,12). Analyse : $C_{19}H_{21}NO_3$, calculé %, C 73,29; H 6,80; trouvé %, 72,96; H 6,82;

— β-(triméthoxy-3.4.5 phényl) α-méthyl α-anisylpropionitrile (III, X = CN, R = R″ = H, R′ = OCH_3). F 129°; λ_M 275 mμ (log ε = 3,36. Analyse : $C_{20}H_{33}NO_4$, calculé %, C 70,36; H 6,79; trouvé %, C 70,50; H 6,91;

— β-(triméthoxy-3.4.5 phényl) α-méthyl α-vératrylpropionitrile (III, X = CN, R = R′ = OCH_3, R″ = H). F 102°; λ_M 278 mμ (log ε 3,59). Analyse : $C_{21}H_{25}NO_5$, calculé %, C 67,90; H 6,78; trouvé %, C 67,93; H 6,83;

— α, β-bis-(triméthoxy-3.4.5 phényl) α-méthylpropionitrile (III,

X = CN, R = R′ = R″ = OCH_3). F 116°; λ_M 270 mμ (log ε 3,21). Analyse : $C_{22}H_{27}NO_6$, calculé %, C 65,82; H 6,78; trouvé %, 65,56; H 6,78.

Ces nitriles ont pu être directement hydrolysés en amides (III, X = $CONH_2$) par l'eau oxygénée en milieu alcalin [3] :

— β-(triméthoxy-3.4.5 phényl) α-méthyl α-phénylpropionamide (III, X = $CONH_2$, R = R′ = R″ = H). F 168°. Analyse : $C_{19}H_{23}NO_4$, calculé %, C 69,28; H 7,04; N 4,25; trouvé %, C 69,25; H 7,09; N 4,24;

— β-(triméthoxy-3.4.5 phényl) α-méthyl α-anisylpropionamide (III, X = $CONH_2$, R = R″ = H, R′ = OCH_3). F 198°. Analyse : $C_{20}H_{25}NO_5$, calculé %, C 66,83; H 7,01; N 3,90; trouvé %, C 66,95; H 6,87; N 4,29;

— β-(triméthoxy-3.4.5 phényl) α-méthyl α-vératrylpropionamide (III, X = $CONH_2$, R = R′ = OCH_3, R″ = H). F 155°. Analyse : $C_{21}H_{27}NO_6$, calculé %, C 64,76; H 6,99; trouvé %, C 64,88; H 6,82;

— α, β-bis-(triméthoxy-3.4.5 phényl) α-méthylpropionamide (III, X = $CONH_2$, R = R′ = R″ = OCH_3). F 162°. Analyse : $C_{22}H_{29}NO_7$, calculé %, C 62,99; H 6,97; trouvé %, C 63,21; H 7,04.

Soumises à la dégradation d'Hofmann par l'hypobromite de potassium, ces amides conduisent aux amines (III, X = NH_2) suivantes :

— β-(triméthoxy-3.4.5 phényl) α-méthyl α-phényléthylamine (III, X = NH_2, R = R′ = R″ = H), chlorhydrate. F 205°. Analyse : $C_{18}H_{24}ClNO_3$, calculé %, C 64,00; H 7,11; N 4,14; trouvé %, C 63,95; H 7,23; N 4,04; picrate F 217-220°;

— β-(triméthoxy-3.4.5 phényl) α-méthyl α-anisyléthylamine (III, X = NH_2, R = R″ = H, R′ = OCH_3) chlorhydrate F 205°. Analyse : $C_{19}H_{26}ClNO_4$, calculé %, C 62,04; H 7,12; N 3,80; trouvé %, C 61,58; H 7,12; N 4,16; picrate F 189-191°;

— β-(triméthoxy-3.4.5 phényl) α-méthyl α-vératryléthylamine (III, X = NH_2, R = R′ = OCH_3, R″ = H) chlorhydrate F 183-184°; picrate F 185-188°. Analyse : $C_{26}H_{30}N_4O_{12}$, calculé %, C 52,88; H 5,12; N 9,49; trouvé %, C 52,72; H 5,29; N 9,63;

— α, β-bis-(triméthoxy-3.4.5 phényl) α-méthyléthylamine (III, X = NH_2, R = R′ = R″ = OCH_3) chlorhydrate F 212-215°; picrate F 120-128°. Analyse : $C_{27}H_{32}N_4O_{13}$, H_2O, calculé %, C 50,78; H 5,36; N 8,77; trouvé %, C 50,76; H 5,37; N 8,57.

D'autre part, les nitriles (III, X = CN) précédents ont été réduits par $LiAlH_4$ en homomescalines β-disubstituées (III, X = CH_2NH_2) :

— γ-(triméthoxy-3.4.5 phényl) β-méthyl β-phénylpropylamine (III, X = CH_2NH_2, R = R′ = R″ = H) chlorhydrate F 184°. Analyse : $C_{19}H_{26}ClNO_3$, calculé %, C 64,86; H 7,39; N 3,98; trouvé %, C 64,63; H 7,39; N 4,34; picrate F 150-151°;

— γ-(triméthoxy-3.4.5 phényl) β-méthyl β-anisylpropylamine (III, X = CH_2NH_2, R = R″ = H, R′ = OCH_3) chlorhydrate F 190-192°; picrate F 210°. Analyse : $C_{26}H_{30}N_4O_{11}$, calculé %, C 54,35; H 5,26; N 9,75; trouvé %, C 54,42; H 5,23; N 9,60;

γ-(triméthoxy-3.4.5 phényl) β-méthyl β-vératrylpropylamine (III, $X = CH_2NH_2$, $R = R' = OCH_3$, $R'' = H$) chlorhydrate F 112-113°; picrate F 196-197°. Analyse : $C_{27}H_{32}N_4O_{12}$, calculé %, C 53,63; H 5,33; N 9,26; trouvé %, C 53,44; H 5,49; N 9,27;

— β, γ-bis-(triméthoxy-3.4.5 phényl) β-méthylpropylamine (III, $X = CH_2NH_2$, $R = R' = R'' = OCH_3$) chlorhydrate F 124°; picrate F 168°. Analyse : $C_{28}H_{34}N_4O_{13}$, calculé %, C 52,99; H 5,40; N 8,82; trouvé %, C 52,72; H 5,35; N 8,61.

Les amines (III, $X = NH_2$ et $X = CH_2NH_2$) sont actuellement soumises aux essais physiologiques. Les résultats obtenus feront l'objet d'une autre publication.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) G. Schwachhofer, J. Chopin et C. Mentzer, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2006.

(2) C. Mentzer et J. Chopin, *Bull. Soc. Chim.*, 15, 1948, p. 586.

(3) C. Noller, *Org. Synth.*, 13, 1933, p. 94.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, Lyon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'analyse structurale des α-dichlorocyclohexanones par spectrométrie et moments dipolaires.* Note (*) de M. **Dang-Quoc-Quan**, présentée par M. Paul Pascal.

On a étudié les conformations des trois α-dichlorocyclohexanones au moyen des spectres ultraviolet et infrarouge et des moments dipolaires. L'isomère cis présente les deux conformations diaxiale et diéquatoriale, persistant même à l'état solide.

Dans deux récentes Notes [1], [2], nous avons décrit trois dichlorocyclohexanones isomères, et leur avons attribué des structures stéréochimiques. Nous essayons maintenant de préciser leurs conformations par les mesures spectrales et par les moments dipolaires.

Pour l'absorption ultraviolette du carbonyle, nous utilisons la règle de Cookson [3], en tenant compte des valeurs obtenues par Allinger [4] : un chlore en α du CO produit, s'il est équatorial, un déplacement hypsochrome $\Delta\lambda = -6 \pm 1$, sans modification appréciable du coefficient d'absorption ε; et s'il est axial, un effet, bathochrome $\Delta\lambda = +16 \pm 2$ mμ, avec une augmentation importante de ε ($\Delta\varepsilon \neq 34$). Nos mesures ont été faites dans sept solvants de polarité croissante. (tableau I).

Pour la vibration de valence du carbonyle dans l'infrarouge, nous suivons la règle de Corey [5], qui indique une variation de fréquence $\Delta\nu_{CO} = +14 \pm 4\ cm^{-1}$ sous l'influence d'un chlore axial, et $\Delta\nu_{CO} = +28 \pm 3\ cm^{-1}$ pour un chlore équatorial.

Les moments dipolaires μ, mesurés dans CCl_4, ont été confrontés avec des valeurs théoriques qu'on peut calculer par composition vectorielle des moments individuels, en tenant compte de l'induction mutuelle, comme l'a fait Allinger [4] pour la monochlorocyclohexanone (MCCH).

Pour cette cétone, nous avons retrouvé les conclusions d'Allinger : prédominance de la conformation axiale dans les solvants apolaires, réduction de la proportion de cette forme dans les solvants polaires. Nous observons en particulier pour l'ultraviolet des valeurs de Δλ, par rapport à la cyclohexanone (CH) dans le même solvant, particulièrement faibles dans le diméthylsulfoxyde et dans l'eau. Ce dernier solvant est en plus caractérisé par une très faible valeur de ε, ce qui indique une hydratation partielle du carbonyle [6].

Parmi les dichlorocyclohexanones, les deux isomères géminé et trans possèdent obligatoirement un chlore axial et un autre équatorial. Les trois types de mesures doivent donc fournir des nombres très voisins pour ces deux composés, et proches de ceux qu'on prévoit. C'est effectivement ce que nous avons trouvé (tableaux I, II et III). Pour l'isomère trans, les valeurs de Δλ, ε, Δν et μ concordent bien avec les valeurs théoriques. Pour

TABLEAU I. — *Ultraviolet.*

Soluté......	CH.		MCCH.			DCCH gem.			DCCH trans.			DCCH cis.		
Solvant.....	λ_m.	ε.	λ_m.	ε.	Δλ.	λ_m.	ε.	Δλ.	λ_m.	ε.	Δλ.	λ_m.	ε.	Δλ.
Hexane............	291	15	304	36	+13	297	47	+ 6	301	54	+10	277 330 (*)	16 3,5	−14 +39
Tétrachlorure de carbone............	291	20	303	39	+12	298	45	+ 7	300	56	+ 8	278 330 (*)	18 3	−13 +39
Dioxanne..........	286	17,5	298	29	+12	296	48	+10	298	55	+12	272	15,5	−14
Chloroforme........	287	21	297	34	+10	295	48	+ 8	297	54	+10	277	18	−10
Alcool 95°.........	282	17	293	22	+11	290	44	+ 8	294	54	+12	272	20	−10
Eau...............	275	25	279	11	+ 4	285	7,5	+10	?	1-2	?	265 ?	3-4	−10
Diméthylsulfoxyde...	286	18,5	287	21,5	+ 1	294	38,5	+ 8	298	64?	+12	271	26	−15
Valeurs théoriques approximatives (**).	–	ε_0	(é)	ε_0+ 0	− 6 ± 1	(éa)	54	+10 ± 3	(éa)	54	+10 ± 3	(éé)	20	−12 ± 2
			(a)	ε_0+34	+16 ± 2							(aa)	88	+32 ± 4

λ_m et Δλ en millimicrons.
(*) Épaulement.
(**) Dans le tétrachlorure de carbone.

TABLEAU II. — *Infrarouge.*

	CH.	MCCH.		DCCH gem.		DCCH trans.		DCCH cis.	
	ν_{CO}.	ν_{CO}.	Δν.	ν_{CO}.	Δν.	ν_{CO}.	Δν.	ν_{CO}.	Δν.
État liquide..................	1 711	1 729 1 745 (*)	18 34	1 739	28	1 739	28	–	–
Solution dans CCl_4............	1 712	1 727 1 745 (*)	15 33	1 743	31	1 747	35	1 751 1 787	39 76
Solution dans DMSO.........	1 700	–	–	–	–	–	–	1 735 1 774	35 74
Solide en suspension dans le nujol..................	–	–	–	–	–	–	–	1 736 1 776	– –
Valeurs théoriques dans CCl_4...	–	(a) (é)	14 ± 4 28 ± 3	(aé)	42 ± 7	(aé)	42 ± 7	(aa) (éé)	28 ± 8 56 ± 6

ν et Δν en cm^{-1}.
(*) Épaulement.

TABLEAU III. — *Moments dipolaires.*

	CH.	MCCH.	DCCH gem.	DCCH trans.	DCCH cis.
μ trouvé dans CCl_4...........	2,98 ± 0,03	3,41 ± 0,07	3,84 ± 0,04	3,80 ± 0,04	4,60 ± 0,06
μ calculé (± 0,2 D ?)..........	–	(a) 3,08 (é) 4,27	(aé) 3,90	(aé) 3,78	(aa) 4,09 (éé) 5,07
μ trouvé sur les tertiobutylés [4].	–	(a) 3,17 (é) 4,29	–	–	–

μ en debyes.

le dérivé géminé, on observe une légère atténuation de leurs valeurs par rapport à la théorie, ce qui peut s'interpréter par un effet de déformation des angles valentiels.

Il existe le cas plus délicat de l'isomère cis qui peut prendre les deux conformations aa et éé. Qualitativement, les trois méthodes indiquent de façon concordante l'existence d'un mélange des deux conformations. Quantitativement, on peut conclure tout au plus à la prédominance de la forme diéquatoriale, contrairement à ce qui a lieu pour la monochloro-cyclohexanone ([4]), mais de façon analogue, quoique moins nette, à ce que Corey ([7]) a constaté pour le dérivé dibromé correspondant. Mais la confrontation des résultats des trois méthodes n'est pas satisfaisante.

Les spectres ultraviolets indiquent une forte prédominance de la forme éé. Dans l'hexane et le tétrachlorure de carbone, un épaulement décèle nettement la forme aa. Son intensité, si l'on tient compte de l'exaltation que provoque sur ε un halogène axial, permet d'évaluer l'importance de la forme aa à 5 % environ. Dans les solvants polaires cette forme cesse d'être perceptible.

Les spectres infrarouges présentent deux bandes bien distinctes, aussi bien à l'état solide, qu'en solution. Leurs densités optiques dans CCl_4 font conclure à la présence des deux conformations en quantités à peu près égales, si l'on tient compte de l'effet conformationnel de l'halogène sur l'intensité d'absorption du carbonyle ([8]). Dans le diméthylsulfoxyde, solvant très polaire, l'intensité de la bande de forte fréquence attribuable à la conformation éé (la plus polaire) augmente par rapport à l'autre.

D'après les moments dipolaires également, dans la limite de la précision, qui est faible à cause de l'incertitude des valeurs théoriques, les deux formes existeraient en quantités très voisines.

Nous devons donc conclure que nos données expérimentales actuelles, et peut-être aussi le degré de certitude des règles physicochimiques utilisées, ne sont pas suffisants pour permettre la détermination rigoureuse du pourcentage des isomères rotationnels de la DCCH cis.

(*) Séance du 5 avril 1961.

([1]) A. Kirrmann, M. Vilkas et Dang-Quoc-Quan, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 418.
([2]) Dang-Quoc-Quan, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 426.
([3]) D. H. R. Barton et R. C. Cookson, *Quart. Rev.*, 10, 1956, p. 44.
([4]) N. L. Allinger et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5876.
([5]) E. J. Corey et H. J. Burke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5418.
([6]) Dang-Quoc-Quan, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2927.
([7]) E. J. Corey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3297.
([8]) R. N. Jones et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2828.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de phosphates de 2-bromoéthyle et de phosphates de phénylalcoylphosphorylcholine.* Note (*) de M. **Jacques Navech**, transmise par M. Max Mousseron.

Les chlorures de phénylalcoylphosphoryle réagissent sur la bromhydrine du glycol pour donner des phosphates de phényle, d'alcoyle et de 2-bromoéthyle qui se combinent avec la triméthylamine pour former des bromures de phénylalcoylphosphorylcholine.

Au cours de nos essais de synthèse d'esters phosphoriques du type (I), nous avons fait réagir la triméthylamine en solution benzénique sur un phosphate de phényle, d'alcoyle et de 2-chloroéthyle (II) dont la préparation a été décrite dans une Note précédente ([1]).

$$(C_6H_5O)(RO)P(\rightarrow O)-O-CH_2-CH_2\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3\overset{\ominus}{X}$$

[(I) R = alcoyle, X = halogène]

$$(C_6H_5O)(RO)P(\rightarrow O)-O-CH_2-CH_2-X$$

[(II) X = Cl, (III) X = Br]

Divers auteurs ([2]), ([3]) ont fixé la triméthylamine sur des phosphates de 2-chloroéthyle. Néanmoins l'action de la triméthylamine sur (II) ne nous a pas permis d'isoler de composés du type (I) (X=Cl); des cristaux ne commencent à se former qu'au bout de quelques jours et la précipitation ne paraît pas complète avant un mois. Après filtration, on obtient des cristaux qui paraissent être un mélange de (I) et de phosphates d'amine résultant peut-être d'une réaction d'Hofmann sur une liaison P—O—C (quaternisation) ([4]).

Phosphates de phényle, d'alcoyle et de 2-bromoéthyle. — Nous avons pensé que, si l'on remplaçait le chlore par le brome dans (II), la réaction d'Hofmann sur le groupement C—X serait accélérée sans que la réaction de « quaternisation » soit beaucoup affectée. Nous avons donc préparé des phosphates de phényle, d'alcoyle et de 2-bromoéthyle (III) en utilisant la méthode décrite par Hazard, Chabrier, Carayon-Gentil et Fievet ([5]) légèrement modifiée. Nous mélangeons dans l'éther anhydre les quantités

$$(C_6H_5O)(RO)P(\rightarrow O)Cl$$

(IV)

équimoléculaires des chlorures de phénylalcoylphosphoryle (IV) ([1]), de bromhydrine du glycol et de pyridine en refroidissant légèrement et en agitant. Au bout de quelques heures, on filtre le précipité de chlorhydrate de pyridine formé. On évapore l'éther. Le liquide ainsi obtenu est indistillable même dans le vide de la trompe à mercure. On se contente de le laver avec une solution aqueuse à 5 % de bicarbonate de sodium puis

avec de l'eau. Après séchage sous vide sur P_2O_5, nous avons obtenu les composés suivants :

Phosphate de phényle, de méthyle et de 2-bromoéthyle (III, R=CH_3) : Analyse : $C_9H_{12}O_4PBr$, calculé %, P 10,51; Br 27,12; trouvé %, P 10,23; Br 26,98.

Phosphate de phényle, d'éthyle et de 2-bromoéthyle (III, R=C_2H_5) : Analyse : $C_{10}H_{14}O_4PBr$, calculé %, P 10,03; Br 25,89; trouvé %, P 9,97; Br 26,02.

Phosphate de phényle, de propyle et de 2-bromoéthyle (III, R=C_3H_7) : Analyse : $C_{11}H_{16}O_4PBr$, calculé %, P 9,59; Br 24,76; trouvé %, P 9,71; Br 24,49.

Phosphate de phényle, de butyle et de 2-bromoéthyle (III, R=C_4H_9) : Analyse : $C_{12}H_{18}O_4PBr$, calculé %, P 9,19; Br 23,74; trouvé %, P 9,08; Br 23,55.

Action de la triméthylamine sur les phosphates de 2-bromoéthyle. — Hazard, Cheymol, Chabrier et Carayon-Gentil [6] ont préparé le bromure de diphénylphosphorylcholine par action de la triméthylamine sur le phosphate de diphényle et de 2-bromoéthyle. Nous avons fait une réaction analogue sur les phosphates de 2-bromoéthyle (III). Nous mélangeons dans un erlenmeyer 1/20e de mole d'ester phosphorique (III) en solution dans 50 ml de benzène et 45 ml d'une solution benzénique de triméthylamine à 16 % (léger excès). Au bout de 48 h, les cristaux sont essorés et après séchage sous vide nous avons obtenu les composés suivants :

Bromure de phénylméthylphosphorylcholine (I, R=CH_3, X=Br) : Analyse : $C_{12}H_{21}O_4NPBr$, calculé %, P 8,75; Br 22,59; trouvé %, P 8, 62; Br 22,32.

Bromure de phényléthylphosphorylcholine (I, R=C_2H_5, X=Br) : Analyse : $C_{13}H_{23}O_4NPBr$, calculé %, P 8,42; Br 21,71; trouvé %, P 8,45; Br 21,86.

Bromure de phénylpropylphosphorylcholine (I, R=C_3H_7, X=Br) : Analyse : $C_{14}H_{25}O_4NPBr$, calculé %, P 8,11; Br 20,94; trouvé %, P 8,03; Br 20,77.

Bromure de phénylbutylphosphorylcholine (I, R=C_4H_9, X=Br) : Analyse : $C_{15}H_{27}O_4NPBr$, calculé %, P 7,81; Br 20,20; trouvé %, P 7,79; Br 20,09.

Reineckate de phénylpropylphosphorylcholine. — Nous dissolvons 3,82 g de bromure de phénylpropylphosphorylcholine (I, R=C_3H_7, X=Br) dans de l'eau et les versons dans une solution aqueuse fraîchement préparée de 3,6 g de sel de Reinecke. Le précipité ainsi obtenu est essoré, lavé à l'eau puis à l'alcool et à l'éther. Après séchage sous vide, le précipité est recristallisé par dissolution dans le minimum d'acétone et reprécipitation par l'eau.

Analyse : $C_{18}H_{33}O_5N_7PS_4Cr$, calculé %, P 4,82; Cr 8,15; trouvé %, P 4,51; Cr 7,97.

Sulfate de phénylpropylphosphorylcholine. — Nous dissolvons 3,82 g de bromure de phénylpropylphosphorylcholine (I, $R=C_3H_7$, $X=Br$) dans de l'eau et nous ajoutons une solution aqueuse de 3,12 g de sulfate d'argent. Nous filtrons le bromure d'argent précipité et nous concentrons sous vide et à froid le filtrat. Nous obtenons ainsi des cristaux que nous recristallisons en les dissolvant dans le minimum d'eau et les reprécipitant par l'alcool.

Analyse : $C_{28}H_{52}O_{13}N_2P_2S$, calculé %, P 8,42; SO_4 13,04; trouvé %, P 8,33; SO_4 13,11.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) J. Navech et F. Mathis, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2001.

(2) R. R. Renshaw et C. Y. Hopkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 953.

(3) R. H. A. Plimmer et W. J. N. Burch, *Biochem. J.*, 31, 1937, p. 398.

(4) J. Baddiley, V. M. Clark, J. J. Michalski et A. R. Todd, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 815.

(5) R. Hazard, P. Chabrier, A. Carayon-Gentil et Y. Fievet, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 986.

(6) R. Hazard, J. Cheymol, P. Chabrier et A. Carayon-Gentil, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2180.

(*C. N. R. S., Faculté des Sciences, Toulouse.*)

CHIMIE APPLIQUÉE. — *L'utilisation des polyacrylamides dans la fabrication du papier.* Note (*) de M. **Marcel Chène** et Mlle **Odette Martin-Borret**, transmise par M. Louis Néel.

L'addition de polyacrylamides aux pâtes à papier permet d'augmenter la vitesse des machines et les rendements des fabrications, d'améliorer certaines qualités des feuilles. Elle peut conduire à d'intéressantes économies de matières premières, notamment de charges comme l'oxyde de titane, et aussi de la cellulose.

La fabrication du papier, très ancienne, put devenir une industrie au XIXe siècle, grâce à l'invention de la machine de Nicolas Robert, qui permit la fabrication en continu; les chiffons ne suffisant plus à l'approvisionnement en fibres, de 1874 à 1890, les grands procédés de préparation des pâtes de bois, par voie chimique, furent mis au point, fournissant en cellulose la papeterie et les industries des dérivés.

Les accroissements considérables de la production, la diversification des fabrications, en vue de les adapter aux multiples usages des papiers, ont été réalisés de même, tant par des perfectionnements apportés aux machines, que grâce à l'emploi de produits chimiques, parmi lesquels les hauts polymères synthétiques sont venus prendre place.

La présente Communication traite de l'utilisation de polyacrylamides, préparés depuis peu à l'échelle industrielle. L'acrylamide, produit d'hydratation du nitrile acrylique, obtenu par combinaison de l'acétylène et de l'acide cyanhydrique, donne par polymérisation des macromolécules solubles dans l'eau, même à de hauts degrés de polymérisation; ce sont d'excellents agents de floculation des dispersions.

Dans la fabrication du papier, une floculation convenable de la pâte facilite l'égouttage sur machine, ce qui permet d'accroître la vitesse de marche. Les polyacrylamides en outre, augmentent la rétention des charges (1).

Nous avons pu les employer dans des conditions nouvelles, qui étendent leur champ d'utilisation.

Emploi des polyacrylamides, en milieu acide, avec addition de sulfate d'alumine. — Dans une Communication au Congrès de 1960 de l'Association Technique Papetière, nous avons précisé les conditions d'emploi de ces produits pour améliorer la rétention des charges, en particulier celle de l'oxyde de titane, qui est utilisé à l'état d'agrégats d'anatase et parfois de rutile en vue d'augmenter la blancheur et surtout l'opacité des papiers.

En ajoutant à des pâtes à papier 0,02 à 0,03 % de leur poids de polyacrylamides et des quantités de sulfate d'alumine supérieures à 0,5 %, les rétentions de l'oxyde de titane sont sensiblement doublées, quels que soient le degré de raffinage de la pâte et les quantités de charges, qu'il

s'agisse de papiers non collés, ou collés (par addition de colophane à l'état de dispersion dans le résinate de sodium, et de sulfate d'alumine). Par exemple, la rétention passe de 25 à 50 % pour une pâte au bisulfite blanchie non raffinée, de 42 à 82 % pour la pâte raffinée à 40° S. R.

La présence d'électrolytes est nécessaire pour que les polyacrylamides produisent leurs effets. Si l'on fabrique des papiers non collés, surtout si l'eau est très pauvre en sels, il faut ajouter du sulfate d'alumine; il peut être remplacé, quand on veut éviter de diminuer le pouvoir absorbant des papiers, par un électrolyte comme le sulfate de sodium, qui ne forme pas de solution colloïdale.

La vitesse d'égouttage de la pâte est nettement accrue : pour une pâte au bisulfite raffinée à 43° S. R., dispersée dans de l'eau de dureté 20 degrés hydrotimétriques, chargée à 2 % de TiO_2, non collées, l'égouttage dans l'appareil Schopper-Riegler dure 82 s; il tombe à 64 s, si l'on ajoute 0,03 % du poids de la pâte de polyacrylamides.

La porosité du papier est accrue : l'indice est augmenté de 50 %.

Les résultats de ces essais, effectués au laboratoire avec tirage des feuilles à la formette, ont été confirmés dans des fabrications avec la machine à papier de l'École, puis en usine.

Utilisation des polyacrylamides dans des dispersions à des pH élevés, en remplaçant une partie du sulfate d'alumine par de l'aluminate de sodium. — Ce procédé est particulièrement intéressant pour des papiers collés.

En remplaçant environ la moitié du sulfate d'alumine utilisé au collage, au pH 4,5 habituel, par la quantité d'aluminate de sodium équivalente quant à l'apport d'alumine, le pH du liquide dispersant est ramené au voisinage de la neutralité. Si l'on tire des feuilles dans ces conditions, les polyacrylamides présentent les mêmes avantages qu'en milieu acide.

Par exemple, la rétention de l'oxyde de titane, employé à raison de 2 % de la pâte au bisulfite, collée en milieu acide avec 2,75 % de colophane et 4 % de sulfate d'alumine, passe, grâce à l'addition de 0,03 % de polyacrylamides, de 45,3 à 76,4. Celle de la résine s'élève à 53,4 à 92,4 %; par collage en milieu pratiquement neutre, avec 0,5 % d'aluminate, 2,75 % de colophane, et 2 % de sulfate d'alumine, la rétention de la charge passe, grâce au floculant, à 79,9 %, celle de la résine à 100 %.

Le fait d'amener la dispersion de la pâte à papier à la neutralité, permet d'utiliser des produits qui subiraient des transformations en milieu acide; ils sont nombreux.

C'est le cas de charges comme le carbonate de calcium. Par exemple, pour une pâte chargée avec 5 % de carbonate de calcium, donnant une rétention de 20,3 %, le collage aluminate-résine-sulfate d'alumine (pH 6,9) porte la rétention à 20,8 %. La même expérience conduite en ajoutant 0,03 % de polyacrylamides par rapport à la pâte, donne une rétention de charges de 64,5 %.

L'action des polyacrylamides sur l'égouttage est à attribuer à un accroissement de la floculation de la pâte; en ce qui concerne les rétentions cet effet peut jouer, surtout pour les charges, mais l'adsorption intervient : la variation de la rétention en fonction de la quantité de charge introduite semble obéir à la loi de Freundlich; nous nous proposons aussi d'étudier les phénomènes du point de vue colloïdal.

Conclusion. — Les avantages que procurent l'emploi des polyacrylamides, en quantités très faibles, dans la fabrication du papier, sont tout à fait remarquables, tant pour l'accroissement de la production que pour l'augmentation du rendement des charges et des produits de collage. L'amélioration de la rétention de charges, d'ailleurs très coûteuses, comme l'oxyde de titane, qui accroissent l'opacité des papiers d'impression et écriture, peut permettre de diminuer l'épaisseur des feuilles, et par suite de réaliser des économies de cellulose.

(*) Séance du 5 avril 1961.

(1) Reynolds et coll., *T.A.P.P.I.*, 40, n° 10, 1959, p. 839.

(2) M. Chêne, A. Robert et O. Martin-Borret, *Bull. A. T. I. P.*, 4, 1960, p. 160.

(*Faculté des Sciences de Grenoble,*
Laboratoire de l'École Française de Papeterie.)

GÉOLOGIE. — *Données nouvelles sur l'extension du Cénomanien dans le secteur d'Airvault (Deux-Sèvres).* Note (*) de M. **Michel Steinberg**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La découverte de glauconie dans des sédiments du secteur d'Airvault permet de rattacher ces formations, considérées comme sidérolithiques, au Cénomanien. Cette découverte confirme pleinement les travaux antérieurs de G. Mathieu.

J'ai étudié la granulométrie d'une vingtaine d'échantillons essentiellement sableux provenant, d'une part du secteur d'Airvault, et cartographiés comme Sidérolithique sur la seconde édition de la feuille de Bressuire, et d'autre part du Cénomanien de la région de Mirebeau-Aulnay (*fig.* 2).

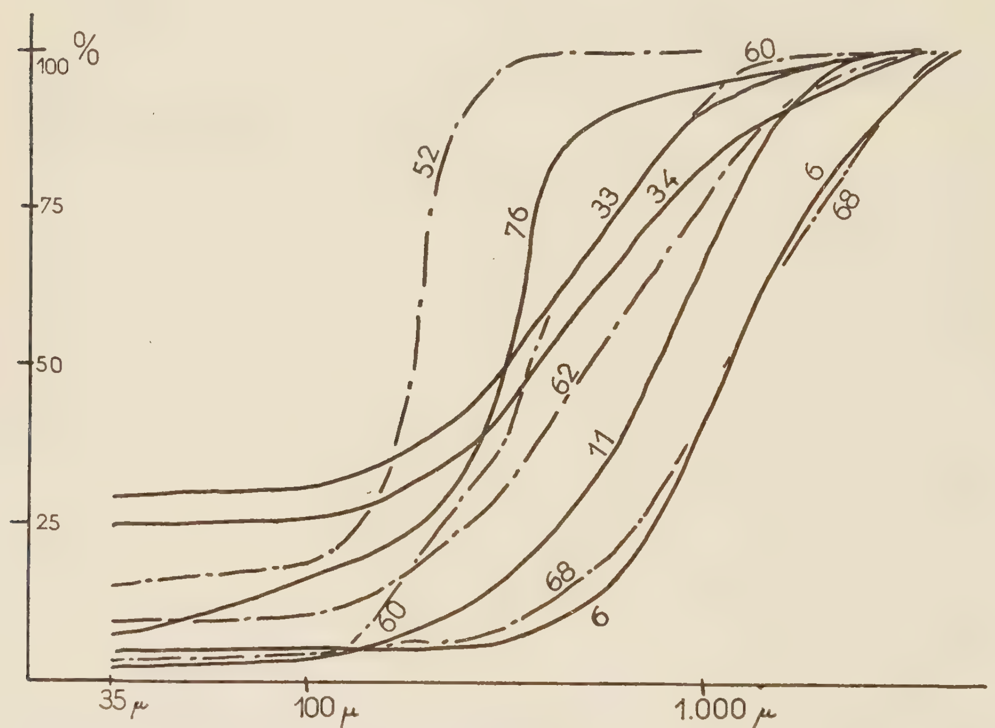


Fig. 1. — Courbes semi-logarithmiques des criblages étudiés.
En trait plein : sédiments cénomaniens.
En pointillés : sédiments rattachés au sidérolithique.

Les résultats sont présentés sous forme de courbes cumulatives semi-logarithmiques (*fig.* 1). On constate que ces courbes ont la même allure. Le faisceau formé par les courbes des échantillons cénomanniens 52 et 68 encadre parfaitement toutes les autres courbes, qu'elles correspondent à du Cénomanien ou à du « Sidérolithique ».

J'ai d'autre part commencé l'étude des minéraux lourds de ces différents sédiments. Le premier résultat de ces investigations a été la découverte de glauconie dans deux échantillons d'Airvault.

Ainsi, peut-on se poser le problème de savoir si certaines formations rattachées au Sidérolithique sur la feuille de Bressuire ne sont pas, en réalité, du Cénomanien plus ou moins altéré et rubéfié.

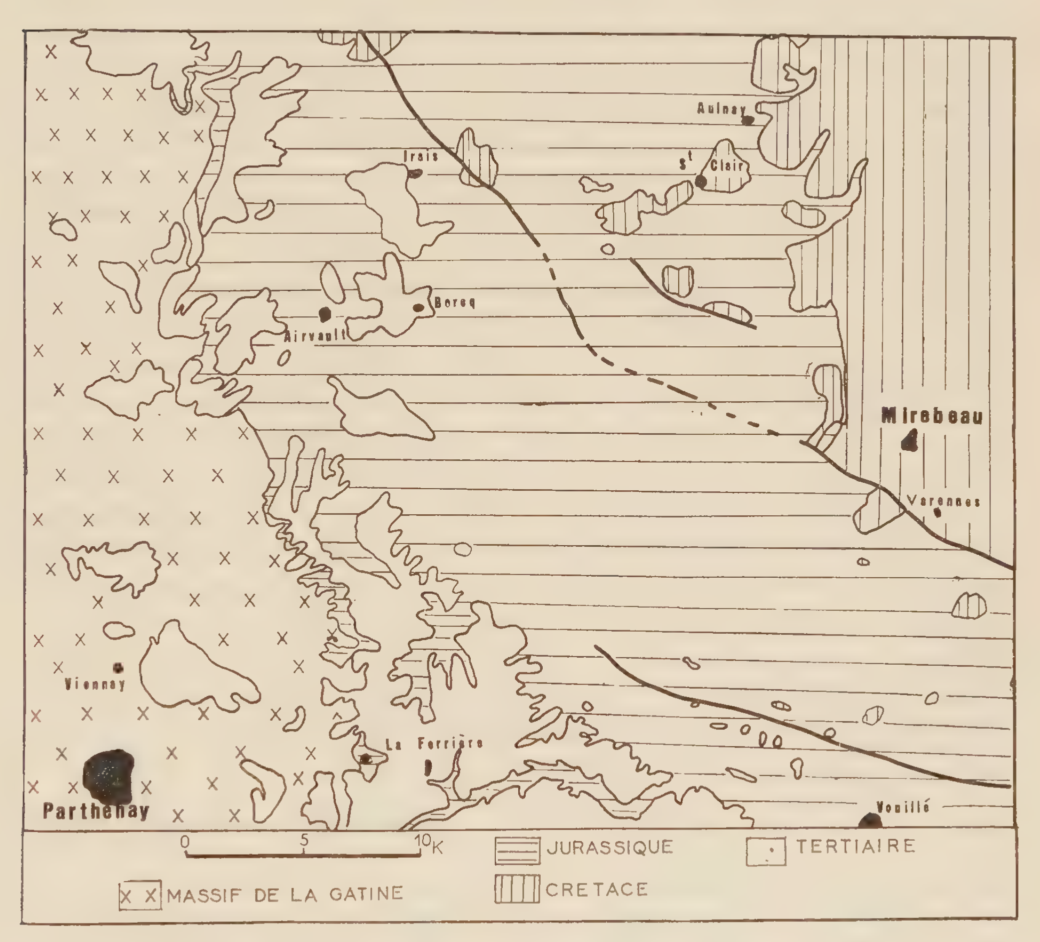


Fig. 2. — Schéma géologique de la région étudiée,
d'après la feuille géologique de Bressuire (2e édition, 1/80 000e).

La comparaison systématique de la radioactivité naturelle des deux sortes de sédiments m'avait déjà conduit à poser la question. En effet, les mesures du rayonnement β et γ de ces différentes formations (Cénomanien et sables d'Airvault) donnent des valeurs pratiquement identiques [1].

D'autre part, G. Mathieu, en 1957, a démontré que les buttes du Neuvillois (au Sud de Mirebeau) dont certaines avaient été rattachées au Tertiaire, constituaient, en réalité, une série de buttes témoins de la transgression cénomanienne. Selon cet auteur, le Cénomanien aurait été largement transgressif vers le Sud et le Sud-Ouest, jusqu'aux environs de Viennay [2].

Lors de la réédition de la feuille de Bressuire, G. Waterlot avait distingué trois horizons dans les formations continentales tertiaires du secteur d'Airvault :

à la base des argiles et sables ferrugineux souvent colorés en rouge;

puis, au-dessus, des sables quartzeux clairs;

enfin, au sommet, représenté uniquement à la Salle Guibert on trouve 5 m d'argiles blanches ([3]).

La glauconie a été trouvée uniquement dans la zone inférieure, mais les granulométries portent sur les deux horizons inférieurs.

Il semble donc certain qu'une partie au moins des formations notées tertiaires sur la carte géologique doivent être rattachées au Cénomanien. Je ne pense pas qu'on puisse considérer que le Cénomanien ait été remanié. La glauconie est un minéral assez fragile qui aurait été très certainement oxydé en cas de remaniement.

Le résultat des granulométries et la découverte de glauconie apportent en définitive un argument supplémentaire aux thèses de G. Mathieu. Toutefois il ne faudrait pas conclure de ces faits qu'il n'existe pas de Sidérolithique sur la feuille de Bressuire. De nombreuses carrières que j'ai visitées, tant dans les environs de La Ferrière, que dans la région de Glénay, en bordure même de la Gâtine, présentent des faciès très proches de ceux observés dans certaines carrières classiques du Sidérolithique poitevin. Un travail assez long reste donc à faire pour préciser ce qui doit être rattaché au Sidérolithique et ce qui fait partie du Secondaire.

(*) Séance du 20 mars 1961.

([1]) M. Steinberg, *Comptes rendus*, 251, 1959, p. 3022.

([2]) G. Mathieu, *Les buttes d'âge cénomanien du Neuvillois*, Pub. Fac. Poitiers, 1957; *Bull. Cart. géol. Fr.*, 239, 51, 1953.

([3]) G. Waterlot, *Bull. Soc. géol. Nord.* 66, 1946, p. 171.

(*Laboratoire de Sédimentologie, Orsay.*)

GÉOLOGIE. — *Les modalités de la transgression du Miocène inférieur en Aquitaine.* Note (*) de Mlle **Michelle Caralp** et M. **Michel Vigneaux**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Parmi les forages de recherche d'eau implantés en Aquitaine, nombreux sont ceux qui ont traversé les dépôts du Miocène inférieur. Ce dernier, à l'étude comparative détaillée des variations verticales et latérales de faciès reconnues dans les coupes ainsi obtenues, est apparu comme pouvant être caractérisé par une sédimentation homogène de plate-forme définissant en fait le seul étage Girondien. En direction du rivage se développent latéralement des faciès très variés intimement liés aux variations de profondeur et de distance à la côte du milieu de genèse, de telle sorte qu'on observe progressivement le développement de tous les types mixtes, avant d'atteindre l'Aquitanien littoral ou lagunaire. La connaissance précise des caractéristiques propres à chacun des faciès permet alors, compte tenu plus particulièrement de leur distribution paléogéographique, de définir les diverses modalités de la transgression de la mer du Miocène inférieur sur le substratum oligocène.

Le « foyer » initial de la transgression se situe dans le Sud-Ouest du bassin d'Aquitaine actuel et forme un golfe perpétuant celui qui fonctionnait encore à la fin de l'Oligocène. Il s'étend au Nord de Bayonne, approximativement dans la partie occidentale de l'ancien « golfe aturien ». C'est en effet aux alentours de Soustons que se rencontrent les faciès miocènes les plus profonds (Girondien) recouvrant sans interruption notable les formations oligocènes terminales.

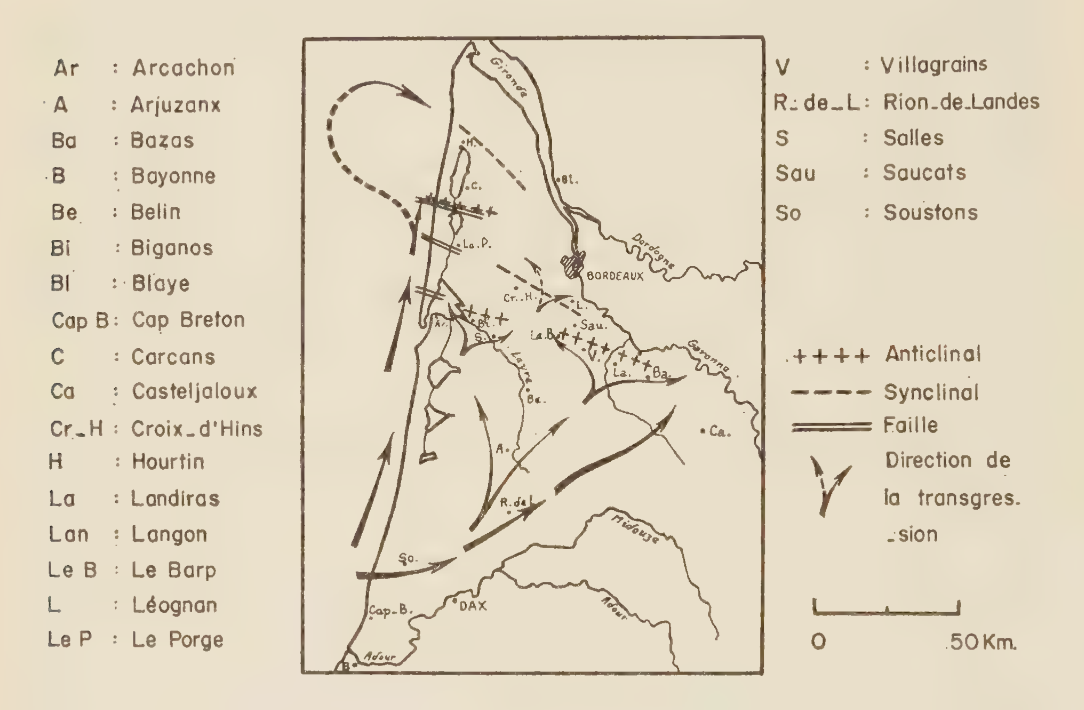
A partir de cette zone géographique originelle, les avancées transgressives suivent des directions multiples qui peuvent cependant se réduire à deux :

— la première, d'abord orientée Ouest-Sud-Ouest — Est-Nord-Est, forme une vaste courbe longeant approximativement le cours inférieur de l'Adour pour se poursuivre ensuite plus franchement vers le Nord-Est. L'extrême limite orientale de ce front de transgression « aturienne » se situe aux environs de Casteljaloux. Suivant cette voie d'invasion marine, les dépôts profonds situés vers Cap-Breton passent d'abord assez brutalement aux formations littorales non loin de Rion-des-Landes, évoluant ensuite progressivement vers des faciès côtiers et saumâtres bien représentés dans la zone la plus orientale. Le passage brusque des faciès profonds aux faciès littoraux correspond à une ligne de rupture formant une sorte de ressaut structural méridien;

— la seconde avancée transgressive présente, à partir du même foyer d'origine, une direction sensiblement parallèle à la côte atlantique actuelle. Elle bute contre les failles de direction armoricaine qui découpent le

substratum oligocène et franchit successivement les marches structurales ainsi délimitées, au fur et à mesure de sa progression vers le Nord, avant d'être arrêtée par l'accident complexe de Carcans. Les sédiments suivant le trajet de cette onde majeure de transgression, possèdent tous un faciès marin franc, les différents types de dépôts représentés tendant par paliers successifs à devenir plus littoraux.

Entre l'accident de Carcans et la rive gauche de l'actuelle Gironde, s'individualise un golfe miocène à dépôts littoraux mixtes, indépendant du reste du bassin. L'incursion marine, tout en provenant du Nord-Ouest,



émane en réalité de la transgression majeure « méridienne », après contournement vers l'Ouest de l'anticlinal de Carcans. Ce golfe ne paraît pas se prolonger très loin vers le Sud-Est et semble au contraire être circonscrit par la barrière d'origine tectonique qui, prolongeant vers l'Est l'anticlinal de Carcans, relie ce dernier au dôme de Blaye-Listrac. Les communications entre cette zone synclinale et le bassin de Bordeaux devaient être très difficiles sinon impossibles.

Dans la vaste région qui s'étend entre les deux directions primordiales précédentes, sur la majeure partie du territoire des Landes de Gascogne, les modalités de la transgression tout en étant plus fluctuantes présentent quelques orientations préférentielles toujours conditionnées par des accidents structuraux.

En général, l'envahissement de ce territoire par les eaux marines se fait lentement, comme l'atteste le grand développement des faciès de base, littoraux pour la plupart et d'autant plus côtiers qu'on se dirige vers le

Nord-Est. Toutefois, la submersion est localement contrariée par certains accidents anticlinaux qui provoquent des perturbations profondes dans les successions de faciès. Parmi ceux-ci, le dôme de Biganos constitue simplement un haut-fond que la transgression recouvre progressivement après l'avoir épargné pendant un certain temps. Sur la zone axiale de l'anticlinal de Villagrains-Landiras, les eaux ont une épaisseur encore plus faible. Leur puissance d'avancée est si réduite qu'elle ne leur permet de recouvrir cet accident que pendant une période très brève.

Au contraire l'ensellement qui les sépare est occupé par un détroit qui favorise la pénétration des eaux dans le grand synclinal bordelais. Ce dernier, dans sa partie située la plus à l'Ouest, reçoit également une partie des eaux en provenance de la transgression majeure occidentale qui après avoir envahi les marches tectoniques successives, tend à faciliter l'établissement de conditions assez profondes d'habitât. Comme l'apport du courant d'incursion ayant franchi le seuil du Barp est surtout marqué par l'installation de milieux sédimentaires très littoraux, les dépôts de base avec leur caractère mixte, reflètent fidèlement cette double influence transgressive.

De l'examen des diverses particularités de la transgression du Miocène inférieur, un décalage apparaît entre le temps du début de cette avancée marine et celui où sa limite extrême d'extension paléogéographique est atteinte, de telle sorte qu'il n'est pas possible d'établir un synchronisme certain entre toutes les formations basales de cette période.

Aux formations aquitaniennes orientales correspondent chronologiquement, à la fois les dépôts burdigaliens des zones centrales ayant été plus rapidement atteintes par le flot transgressif et les sédiments girondiens des provinces les plus occidentales, « berceau » de la transgression miocène.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) M. Caralp, Ch. Julius et M. Vigneaux, *Considérations sur le Miocène inférieur aquitain*, Comité du Néogène méditerranéen, *Mitteilungen der Geol. Gesellschaft* in Wien, nº 52, 1959, p. 49-66, 1 figure et 1 tableau.

(*Laboratoire de Géologie approfondie, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

GÉOLOGIE. — *Présence de niveaux marins du Néocomien et probablement du Malm dans les Pyrénées de Lérida (Espagne).* Note (*) de MM. **Nicolas Grekoff, Bertrand Guérin-Desjardins, Michel Latreille, Maurice Lys, Jacques Sigal** et **Bernard Siskind**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans la province de Lérida l'apparente superposition de l'Urgonien à la dolomie du Dogger avait toujours fait supposer une lacune du Malm et du Néocomien. Des études de microfaciès et microfaunes ont permis, comme sur le versant français, d'identifier avec certitude le Néocomien et probablement le Malm.

Sur les deux versants des Pyrénées la superposition à la dolomie noire, traditionnellement rapportée au Dogger, d'une puissante masse calcaire attribuée à l'Urgonien a longtemps conduit les auteurs à envisager une lacune par émersion, correspondant au Malm et au Néocomien. L'équivoque levée ([1]) dans les pyrénées centrales et orientales françaises n'en subsistait pas moins sur le versant espagnol. L'étude de coupes échantillonnées dans la province de Lérida, à l'occasion de travaux des élèves de l'École Nationale Supérieure du Pétrole (J. Deumié et M. Eyssautier), a récemment permis de mettre en évidence, d'abord lithologiquement, une « série intermédiaire » dans laquelle on pouvait *a priori* présumer l'existence de Jurassique supérieur et de Néocomien. L'analyse détaillée des microfaunes et microfaciès apporte les précisions suivantes.

1. *Coupe du rio Segre.* — Le rio Segre, dans sa traversée de la Sierra de Prada, fournit une coupe, étudiée par A. Baudrimont sous la direction de M. A. F. de Lapparent. Du Nord au Sud et de bas en haut :

a. Un épais niveau de dolomie noire attribué au Dogger, étant donné sa superposition au Lias supérieur.

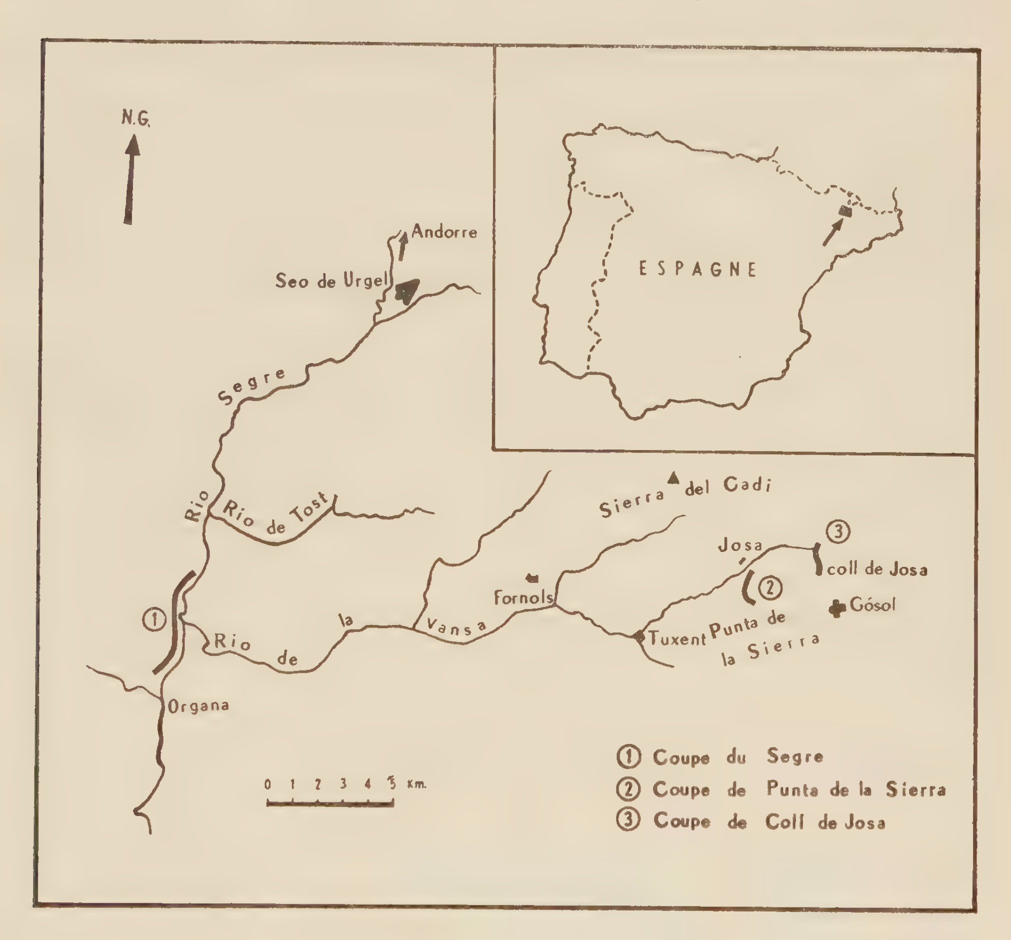
b. 350 à 400 m d'une alternance de calcaire gris microcristallin ou micrograveleux en voie de dolomitisation et de calcaires dolomitiques. Vers la base, des horizons graveleux ont fourni une microfaune marine avec notamment *Pseudocyclammina lituus* (Yokoyama).

c. Une masse calcaire inférieure formée de calcaire microcristallin. Au-dessus, la succession lithologique est moins nette (lacunes d'observation, tectonique). Des calcaires noirs graveleux y alternent avec de rares niveaux marneux.

d. Un terme marno-calcaire, à la base duquel un niveau quartzeux a fourni *Pseudocyclammina* sp., de nombreux débris de Characées et à l'extrême base *Clypeina parvula* Carozzi.

On rencontre dans ces niveaux de minces lits marneux caractéristiques, certains riches en Brachiopodes et Lamellibranches. Une microfaune d'Ostracodes marins livre notamment : *Protocythere* comparable à une

espèce non décrite signalée dans le Valanginien supérieur d'Allemagne (Bartenstein et Brand, 1951); *Dolocytheridea hilseana* (Roemer) connu en Europe du Valanginien au Barrémien inférieur; une variété de « *Clithrocytheridea* » *brevis* (Cornuel) connue dans l'Hauterivien-Barrémien inférieur; une *Schuleridea* proche de l'espèce *virginis*, décrite par M. Grosdidier dans un travail (non publié) sur le Néocomien supérieur du bassin de Paris. D'autres genres *Cythereis*, *Platycythereis*, *Schuleridea*, *Paracypris*, *Cytherella* les accompagnent (espèces probablement nouvelles).



L'association de ces Ostracodes ne s'opposerait pas à l'attribution du sommet de cet ensemble à l'Hauterivien. La base appartiendrait alors au Néocomien inférieur, et peut-être déjà au Malm, et il n'est pas impossible que le niveau à Clypéines représente le Purbeckien.

e. L'ensemble calcaire supérieur massif qu'on traverse alors correspond à l'Urgonien. On peut y dater du Barrémien supérieur — dans l'état actuel de nos connaissances — grâce à *Coskinolina elongata* Moullade (= *C. maynci* Chevalier mns.) et *Orbitolinopsis flandrini* Moullade trouvés dans des niveaux graveleux qui surmontent des calcaires à débris dont la microfaune n'est pas caractéristique mais où des « *Precunéolines* » pourraient

représenter de l'Hauterivien et des *Orbitolinopsis* sp. et *Coskinolina* sp. la base du Barrémien.

L'Aptien est représenté par des calcaires à *Orbitolina discoïdea* Gras et *Orbitolina lenticularis* (Blumenbach).

2. *Punta de la Sierra.* — La dolomie attribuée au Dogger est surmontée d'une épaisse série (plus de 400 m ?) de calcaires en petits bancs souvent graveleux, alternant avec de puissantes brèches (plus de 120 m) grossièrement litées et très mal classées. On a trouvé dans cet ensemble quelques *Favreina* sp., ce qui n'a pas une grande valeur en soi, mais vaut d'être retenu étant donné le lithofaciès et la position stratigraphique présumée [2].

Cette série se termine par un calcaire bicolore à enclaves noires qui renferment : *Dictyoconus walnutensis* (Carsey), *Pfenderina neocomiensis* (Pfender), *Pseudocyclammina lituus* (Yokoyama), *Cuneolina* sp., *Nautiloculina* sp., association typique du Valanginien provençal. Par ailleurs, il semble que *Pfenderina neocomiensis* soit spécifique du seul Valanginien supérieur.

Le passage de la série intermédiaire à l'Urgonien se fait par un calcaire graveleux jaunâtre à l'affleurement.

3. *Coll de Josa.* — Au toit de la dolomie noire du Dogger, des dolomies blanches litées font passage à une épaisse série calcaire alternant avec des niveaux dolomitiques gris lités. Les niveaux calcaires renferment *Favreina cuvillieri* Brönnimann.

Au-delà d'une lacune d'observation, on rencontre une épaisse brèche à éléments divers (y compris du Primaire) qui est datée par la même association valanginienne : *Pseudocyclammina lituus* (Yokoyama), *Coskinolina* sp., *Iraqia simplex* Henson, *Trocholina* sp., *Nautiloculina* sp., *Dictyoconus arabicus* Henson, *Dictyoconus walnutensis* (Carsey), *Pfenderina neocomiensis* (Pfender).

Le passage à l'Urgonien n'est pas visible sur le terrain.

En conclusion : au Nord comme au Sud de la chaîne, des niveaux marins peuvent être datés entre le Dogger et l'Urgonien. Mais il convient de souligner que ceci vaut pour un domaine bien défini car, dans des régions voisines, le Cénomanien ou le Néocrétacé peut être transgressif, soit sur le Dogger, soit même directement sur le Trias. Dans ces régions, en effet, des phases d'érosions antécénomaniennes ont pu supprimer Lias et Dogger, et des bauxites se former au toit de celui-ci. Tout en se gardant naturellement d'étendre ces résultats à l'ensemble de la zone sudpyrénéenne où existe de l'Urgonien, on conçoit l'intérêt d'une étude systématique de la série qui le sépare du Dogger afin de généraliser ces conclusions ou d'en expliquer au contraire les éventuelles exceptions.

(*) Séance du 5 avril 1961.

(1) M. Casteras, J. Cuvillier, M. Arnould, P. F. Burollet, B. Clavier et P. Dufaure, *Bull. Soc. Hist. nat. Toulouse*, 92, 1957.

(2) En divers gisements dans la coupe du Segre des microorganites analogues ont été observés à un niveau stratigraphique équivalent.

GÉOLOGIE. — *Étude des formations typiques du « Rauracien » de la région de l'ancienne Rauracie (Suisse).* Note Mme **Louise Beauvais**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les coupes levées dans le Vorbourg (ancienne Rauracie) et les fossiles récoltés dans ces coupes ont montré que les formations ayant servi de type à l'étage rauracien sont d'âge argovien. Surmontant directement l'Oxfordien supérieur, elles sont elles-mêmes directement recouvertes par le Séquanien. Le Rauracien doit donc être considéré, non comme un étage, mais comme un faciès de l'Argovien.

J. B. Greppin (1867) ([1]) crée le terme « Rauracien » pour désigner les formations à Madrépores de la région de l'ancienne Rauracie étudiées par Gressly (1841) ([2]) sous le nom de « Corallien ». Pour Greppin, cet étage est situé au-dessus de la dernière assise de l'Oxfordien et comprend, de bas en haut, deux niveaux : « l'oolithe corallienne » et « le calcaire à Nérinées ». L'auteur donne une coupe-type levée dans le Vorbourg (région de la Caquerelle, Bure, Villars-le-Sec, etc.) dans laquelle on constate que le « terrain à chailles siliceux » et les formations à Polypiers de Tiergarten et de Fringeli sont placées au sommet de l'Oxfordien.

Afin de préciser les données de Greppin, nous avons étudié, sur le terrain, les formations récifales de la région citée par l'auteur. Les Ammonites ([3]) et les Madréporaires recueillis dans ces couches typiques permettent de les dater avec précision.

a. Coupe de la Caquerelle. — Cette localité est la plus typique du Vorbourg pour l'étude du Rauracien. En partant du fond de la combe Chavatte et en montant vers la ferme de la Caquerelle, puis vers le bois de la Roche-au-Vilain, j'ai pu lever la coupe suivante, de bas en haut :

1. Marnes gris sombre à *Creniceras renggeri* Op. et *Belemnites hastatus* Blainv. de l'Oxfordien supérieur.
2. Marnes et calcaires marneux gris beige contenant de grosses chailles siliceuses, *Pholadomya exaltata* Agaz., *Rhinchonella thurmanni* Voltz., *Perisphinctes* (*Alligaticeras*) cf. *birmensdorfensis* Moesch (= Argovien inférieur).
3. Calcaire gris roux, spathique, à Polypiers cristallisés inclus dans la roche et nombreux Polypiers siliceux : *Adelocœnia meriani* Koby, *Cryptocœnia sexradiata* Gold., *Microsolena cesaris* Et., *Montlivaltia choffati* Koby, *Montlivaltia matheyi* Koby, *Montlivaltia meriani* Koby, *Plesiosmilia gracilis* Koby, *Plesiosmilia truncata* K., *Rhabdophyllia cervina* Et., *Stylina thiessingi* Koby, caractéristiques du niveau à *Vertebraliceras vertebrale* Buck. de H. Tintant, c'est-à-dire de l'Argovien inférieur.
4. Calcaire oolithique blanc, crayeux à *Astrarea rotula* K. *Calamophylliopsis flabellum* Mich., *Cryptocœnia fromenteli* nov. sp., *Latomeandra kobyi* nov. sp., *Mesomorpha dubia* K., *Microphyllia curtata* Et., *Microsolena fromenteli* Koby, *Montlivaltia variabilis* Koby, *Myriophyllia angusta* d'Orb., *Pleurosmilia compressa* Koby, *Rhipidogyra flabellum* Mich., *Rhipidogyra percrassa* Thur. et Et., *Stylina lobata* Gold., *Stylina tubulifera* Phil., *Thamnasteria coquandi* Et., *Thecosmilia gresslyi* Koby. Ces Madrépores ont également été trouvés en Haute-Saône dans les niveaux à *Dischotomosphinctes warte* Bukov., ils sont donc d'âge argovien supérieur.

Les niveaux 2 et 3 correspondent au « terrain à Chailles siliceux » de Greppin. Une étude détaillée du niveau 4 a permis d'y distinguer l'« oolithe corallienne » et le « calcaire à Nérinées ».

b. Coupe de Sainte-Ursanne. — A 5 km environ au Sud-Sud-Est de la Caquerelle, grâce aux grandes carrières de Sainte-Ursanne exploitées pour la chaux, on peut observer, en montant, depuis les berges du Doubs jusqu'à ces carrières, situées au-dessus de la gare, une coupe allant de l'Oxfordien jusqu'à la partie terminale de l'Argovien :

1. Oxfordien sur lequel est bâtie la petite ville.
2. Tout le long de la route qui monte vers la gare, on ne voit que de mauvais affleurements de calcaire très recristallisé, brunâtre, dans lequel abondent Térébratules et Encrines.
3. A la base des carrières à chaux se trouve une petite exploitation de calcaire oolithique, un peu spathique, recristallisé, très dur, gris roux, disposé en bancs massifs de 1 à 3 m de puissance et contenant des sections de petits Polypiers simples (épr. 20 m). Ce niveau représente l'Argovien inférieur.
4. Sur cet Argovien inférieur, repose l'énorme masse d'oolithe blanche dans laquelle ont été creusées les grottes d'exploitation. C'est un calcaire oolithique, crayeux, dans lequel on observe : 1° des lentilles de calcaire recristallisé, dur, constitué par de grosses colonies de Polypiers (Stylines en particulier) imbriquées les unes dans les autres; 2° des îlots de Madréporaires branchus (*Thamnasteria dendroidea* Lamx.) tels qu'il en existe dans l'Argovien supérieur de la Caquerelle et de Saint-Mihiel (Meuse); 3° des Dicéras et des Nérinées. Ce niveau correspond à l'oolithe corallienne de Greppin (épr. 50 m).
5. L'oolithe est surmontée par une craie blanche exploitée pour la chaux. Dans cette craie a été recueillie une Ammonite : *Perisphinctes parandieri* de Lor., conservée à l'École cantonale de Porrentruy, dans la collection Thurmann; elle caractérise le niveau à *Dischotomosphinctes warte* Bukov. Ce niveau 5 représente le Calcaire à Nérinées de Greppin (épr. 20 m).

c. Coupe de Calabri à Bressaucourt. — Au Sud de Porrentruy, entre la ferme de Calabri et le village de Bressaucourt, on peut lever une coupe allant du Dogger au Séquanien :

1. Calcaire roux, spathique, plus ou moins oolithique, exploité dans une carrière au Sud de Bressaucourt (= Callovien).
2. La ferme de Calabri est bâtie dans une combe marécageuse probablement oxfordienne.
3. Le long du chemin qui joint la ferme de Calabri au village de Bressaucourt, on voit affleurer, sur le bord du talus, des bancs de calcaire recristallisé composé presque exclusivement par des colonies de *Cryptocœnia cartieri* K., *Microsolena* sp., *Dimorpharea* sp., *Thamnasteria* sp. et des *Epismilia delemontana* Koby., etc., imbriquées les unes dans les autres. Cette couche est identique au niveau 3 de la Caquerelle, c'est-à-dire qu'elle représente l'Argovien inférieur.
4. Au-dessus viennent des bancs de calcaire oolithique blanc (= Argovien supérieur).
5. Marnes séquaniennes.
6. La coupe se termine par un calcaire lithographique dans lequel Koby a récolté une faune de Polypiers d'âge séquanien. (Nous avons redéterminé ces Madréporaires et nous les avons comparés à des faunes du Sud du bassin de Paris bien datées par des Ammonites caractéristiques du Séquanien.)

Conclusions. — Toutes les coupes levées dans la région (Sohyières, Liesberg, Fringeli, Tiergarten, etc.) ainsi que celles que nous avons étudiées en Haute-Saône, en Côte-d'Or, dans la région de Montbéliard, dans le Jura bisontin etc. conduisent aux mêmes résultats :

1° le niveau à *V. vertebrale* surmonte l'Oxfordien supérieur (niveau à *Cardioceras cordatum*).

2° Le terrain à chailles siliceux est d'âge argovien inférieur (niveau à *Vertebraliceras vertebrale*).

3° Le Rauracien de Greppin correspond à l'Argovien supérieur (niveau à *Dischotomosphinctes warte*).

4° Le Séquanien est directement superposé à l'Argovien supérieur (4).

Comme nos collègues suisses, nous admettrons que le Rauracien est un faciès de l'Argovien et nous proposerons la subdivision suivante :

SÉQUANIEN = zone à *Perisphinctes achilles* et *Epipeltoceras bimammatum*.

ARGOVIEN (= RAURACIEN) = zone à *Gregoryceras transversarium* renfermant deux niveaux : à la base, niveau à *Vertebraliceras vertebrale* de M. H. Tintant; au sommet, niveau à *Dischotomosphinctes warte* de M. H. Tintant.

OXFORDIEN SUPÉRIEUR = zone à *Cardioceras cordatum*.

Chacun de ces niveaux est caractérisé par une faune de Madrépores dont les caractères seront donnés dans un travail actuellement en cours.

(1) J. B. GREPPIN, *Essai géologique sur le Jura suisse*, 1867.

(2) A. GRESSLY, *Observations géologiques sur le Jura soleurois* (*Mém. Soc. helv. sc. nat.*, 5e vol., 1841).

(3) Les Ammonites ont été déterminées par M. H. Tintant.

(4) Le Séquanien correspond à la zone à *Perisphinctes achilles* dans laquelle on rencontre également *Epipeltoceras bimammatum*. Ce fait, signalé par plusieurs auteurs (Munier-Chalmas, Bonte, etc.) a été confirmé par M. H. Tintant qui a retrouvé dans les collections du Muséum de Paris, le type de *P. achilles* décrit et figuré par d'Orbigny dans la Paléontologie française; l'échantillon provient des couches à *E. bimammatum* de l'Yonne.

(*Laboratoire de Géologie de la Sorbonne.*)

GÉOLOGIE. — *Sur la séparation des bassins de Bruxelles et de Paris par l'anticlinal de l'Artois à l'Éocène.* Note (*) de Mlle **Yolande Le Calvez** et M. **Charles Pomerol**, transmise par M. Jacques Bourcart.

La séparation des bassins de Bruxelles et de Paris par l'anticlinal de l'Artois au Lutétien supérieur est établie par des considérations micropaléontologiques. Hypothèse d'une synchronisation du Lédien inférieur et moyen de Belgique avec le Lutétien supérieur du bassin de Paris.

La plupart des auteurs admettent la réunion des bassins belge et parisien à l'Éocène. Pour Leriche [1] cette hypothèse est appuyée par « l'identité des faunes du Lédien et des sables de Beauchamp et par le fait que ces formations ne présentent pas de caractères littoraux dans leurs affleurements extrêmes vers la plaine picarde ». Cette opinion est illustrée par les cartes paléogéographiques publiées par Leriche et toujours reprises dans les traités récents. Or la réunion des deux bassins n'a jamais été démontrée au Lédien, et elle est tout à fait contestable d'un point de vue paléontologique et sédimentologique.

Dans le Noyonnais et le Laonnois les lambeaux de Lédien renferment, en de nombreuses localités, des galets parfois cimentés en poudingues, ce qui ne peut exclure, bien au contraire, le voisinage d'un littoral.

La macrofaune de Belgique est loin d'être identique à celle du bassin de Paris. En confrontant les 26 espèces les plus courantes du Lédien belge [2] avec les listes publiées par Furon et Soyer [3] et par Morellet [4], nous constatons que deux espèces seulement sont caractéristiques du Lédien français, trois sont communes au Lutétien et au Bartonien, neuf sont, en France, typiquement lutétiennes, et douze ne sont pas représentées. *Quant à la microfaune du Lédien, dans le bassin de Bruxelles* (gravier de base et couches susjacentes), *elle diffère de la microfaune lédienne du bassin de Paris* par les caractères figurés dans le tableau suivant :

	Belgique.	France.
Miliolidæ	Rares à la base	Généralement abondantes
Textulariidæ	Fréquentes	Très rares ou nulles
Polymorphinidæ	»	Plus rares
Peneroplidæ	inexistantes	Rares
Nonionidæ	Abondantes	Fréquentes
Lagenidæ	A peu près inexistantes	Rares
Buliminidæ	Fréquentes	»
Rotaliidæ	Abondantes	Fréquentes
Anomalinidæ	»	»
Globorotaliidæ	Fréquentes	Rares

La faune belge est toujours *plus riche en espèces* que celle du bassin de Paris et indique des *caractères plus franchement marins.* En particulier,

les *Nonionidæ*, les *Rotaliidæ*, les *Anomalinidæ* sont particulièrement abondantes. Les *Miliolidæ* sont relativement rares mais elles deviennent plus abondantes dans les couches supérieures du Lédien, notamment dans les échantillons prélevés à Forest et à Bambrugge. Dans ces deux localités, la faune est riche et très bien conservée, surtout à Forest, où 64 espèces ont pu être déterminées. Les familles les mieux représentées sont les *Miliolidæ* avec une prédominance des *Spiroloculina*, les *Anomalinidæ* (surtout les *Cibicides*), les *Globorotaliidæ*, les *Buliminidæ* (un nombre important de genres mais parmi ceux-ci surtout des *Angulogerina* et des *Bolivina*), enfin des *Rotaliidæ* (avec principalement des *Discorbis*). Cette faune ne contient aucun *Valvulinidæ*, aucun *Peneroplidæ*, aucun des grands *Rotalia* bien connus à l'Éocène dans d'autres gisements, et les *Nonionidæ* et *Polymorphinidæ* ont une importance secondaire au point de vue du nombre des individus. On peut noter aussi la présence de *Neocribrella globigeriniformis* (d'Orb.) connu dans le Lutétien du bassin de Paris mais pas dans le Lédien.

La faune de Forest et de Bambrugge se rapproche incontestablement de celle du Lutétien du bassin de Paris, ce qui permet d'envisager la synchronisation du Lédien inférieur et moyen du bassin de Bruxelles avec le Lutétien supérieur du bassin de Paris. On ne connaît d'ailleurs pas, en Belgique, les assises supérieures du Lutétien (zone 4) et l'on ne retrouve dans le gravier de base du Lédien que des galets de calcaire à *Nummulites lævigatus* (zone 2 du Lutétien). D'autre part, *Orbitolites complanatus*, caractéristique de la zone IV du Lutétien ,a bien été signalé en Belgique, mais *dans le Lédien* et non dans le Bruxellien [2].

Cependant une objection importante peut s'opposer à l'hypothèse d'une synchronisation du Lédien inférieur et moyen avec le Lutétien supérieur du bassin de Paris : c'est la présence dans le Lédien belge de *Nummulites variolarius-Héberti*, qui caractérise le Lédien du bassin de Paris. On considère généralement, en effet, les Nummulites comme de bons fossiles stratigraphiques, ce qui n'est sans doute pas une règle absolue. Dans une Note de 1928, R. Abrard [5] se demandait « si les Nummulites à grande extension géographique caractérisent le même niveau dans tous les points où elles se rencontrent ». D'après R. Abrard, il en est généralement ainsi. Toutefois, si l'on admet la séparation des bassins de Belgique et de Paris, il est possible que *Nummulites variolarius*, dont on n'a jamais pu démontrer l'origine méridionale, se soit épanouie dans le bassin de Bruxelles avant de pénétrer dans celui de Paris. La communication se serait établie au Lédien supérieur belge, à l'Ouest de l'Artois, par une Manche éocène. L'appauvrissement de la microfaune du Lédien des Flandres (sondage de Saint-Niklaas et mont des Récollets) la rend comparable à celle du Lédien parisien et vient à l'appui de cette hypothèse. Il faut d'ailleurs remarquer à ce sujet que les zones riches en *Nummulites variolarius* des

sables d'Auvers présentent généralement des faciès de courants rapides. La forme mégasphérique *variolarius* y pullule, à l'exclusion de la forme microsphérique *Heberti* et des autres Foraminifères, ce qui laisse supposer que les tests de *Nummulites variolarius* ont été apportés par la transgression auversienne. *Le Lédien du bassin de Paris correspondrait alors au Lédien supérieur belge* marqué par un appauvrissement général de la microfaune qui semble se poursuivre au Wemmelien.

(*) Séance du 5 avril 1961.

(1) H. Leriche, *L'Éocène des bassins parisiens et belges*, Compte rendu de la réunion extraordinaire de la Société géologique de France (*Bull. Soc. géol. Fr.*, 4e série, 12, 1912, p. 676-789).

(2) M. Gulinck et A. Hacquaert, *L'Éocène*, in *Prodrome d'une description géologique de la Belgique*, sous la direction de P. Fourmarier, Liège, 1954.

(3) R. Furon et R. Soyer, *Catalogue des fossiles tertiaires du bassin de Paris*, Le Chevalier, Paris, 1947.

(4) L. et J. Morellet, *Le Bartonien du bassin de Paris, Mémoire de la Carte géol. de France*, Paris, 1948.

(5) R. Abrard, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 4e série, 28, 1928, p. 161-182.

(*Laboratoire de Géologie du S. P. C. N., Faculté des Sciences, Paris.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Observations sur les traces d'organismes fouisseurs dans les minerais de fer ordoviciens de Basse-Normandie et sur l'importance de la bioturbation.* Note (*) de MM. **Louis Dangeard** et **Michel Rioult**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans une Note récente [1], nous avons attiré l'attention sur l'importance des organismes fouisseurs dans les sédiments ordoviciens de Basse-Normandie et nous avons montré pour la première fois que les traces d'activité animale se rencontraient aussi dans le minerai de fer. Nous voulons signaler ici les importantes modifications de texture du sédiment et les variations de composition de la roche minéralisée qui sont liées à la *bioturbation.*

L. Cayeux [2] avait beaucoup insisté sur le triage des oolithes par les courants. G. Courty [3] dans une série de Notes (1957-1961), a précisé la structure minéralogique des minerais de fer normands; il a fait appel à des variations dans les conditions de pH et de E_h et invoqué les phénomènes de *slumping* pour expliquer certains aspects des minerais.

L'action des courants et du slumping est reconnaissable à plusieurs niveaux, mais il nous est apparu que les organismes fouisseurs ont joué un rôle considérable dans l'acquisition des textures qui caractérisent les différentes couches minéralisées. La plupart des aspects typiques décrits et figurés dans notre première Note se retrouvent dans le minerai.

Les principales traces d'activité animale, terriers et galeries, sont mises en évidence par une réorganisation du matériel sédimentaire (oolithes, grains de quartz et ciment originel) suivant le parcours des organismes vivant à l'intérieur du sédiment. Les auteurs de ces traces sont rarement fossilisés.

Tous les stades intermédiaires existent entre les passées à terriers isolés et les couches à stratification primitive entièrement bouleversée après brassage du sédiment par les populations animales qu'elles abritent. Deux types de traces jouent un rôle important et se présentent partout : dans les passées schisto-gréseuses du mur et du toit, dans les passées oolithiques sans ciment et dans les faciès mixtes. Ce sont :

Les terriers laminaires : les oolithes y sont réparties en lentilles millimétriques aplaties, concaves vers le haut, superposées et alternant avec de minces passées de matériaux fins dont les éléments allongés sont orientés parallèlement aux lames empilées.

Leur largeur et leur profondeur varient entre 1 et 3 cm et leur longueur exacte est inconnue. La forme générale est celle d'une poche ou d'un sillon, sans paroi limitante individualisée : on attribue ces formes au creusement par des animaux à la recherche d'abri ou de nourriture; ils partent toujours de l'*interface* et la disposition de leurs lames peut servir à orienter un échantillon de roche.

Les galeries tubulaires : on distingue une partie axiale cylindrique, entourée d'enveloppes tubulaires, concentriques, de matériaux à coloration ou granulométrie différentes suivant la nature des couches traversées et l'orientation de la galerie.

Dans les passées schisto-gréseuses du minerai, ils apparaissent sous forme de couches concentriques ou parallèles suivant la section et de coloration, de reflet en lumière incidente ou de granulométrie variables. On observe ainsi une partie axiale constituée uniquement d'oolithes jointives sans ciment entourée de gaines de matériaux fins, de grains de quartz ou d'oolithes étirées, disposées concentriquement à l'axe. Les oolithes proviennent d'un niveau supérieur ou inférieur et sont amenées dans les zones fines par le fouisseur qui a traversé ces couches en descendant ou en remontant dans le sédiment. La partie axiale peut rester schisteuse et montrer des gaines grenues. Cet aspect est surtout caractéristique des « faciès mixtes » et se retrouve également dans les passées oolithiques où le fouisseur amène des matériaux fins. Dans les passées oolithiques sans ciment, le parcours du fouisseur peut apparaître sur les sections transversales, sous forme de volutes ou de cibles dessinées par les oolithes, plus ou moins aplaties et orientées par les mouvements du corps de l'animal et, sur les sections longitudinales, sous forme de « coups de rateau ». Le diamètre de ces galeries varie de 0,5 à 2 cm. Ces traces ne présentent pas de paroi limitante individualisée (un tube construit n'est pas à leur origine); le matériel grossier peut être rassemblé et tassé sur le pourtour, mais nous n'avons pas constaté une cimentation spéciale des éléments. Il semble que ces galeries à couches concentriques soient l'œuvre d'Invertébrés à corps mous, tels que les vers.

Les terriers laminaires semblent moins fréquents que les galeries tubulaires qui dominent aussi dans les « Schistes à Calymènes ».

Quand les terriers et galeries se recoupent et s'enchevêtrent, il s'ensuit une destruction progressive de la stratification primitive du sédiment : oolithes, grains de quartz et ciment sont malaxés, mélangés intimement; les oolithes semblent flotter dans le ciment ou jalonnent le trajet des fouisseurs. Sur le parcours des galeries et des terriers, les oolithes sont souvent étirées, étranglées, déchiquetées, vidées de leur nucleus, découpées à l'emporte-pièce, disposées en chapelet, impressionnées. Des oolithes de grande taille, sphériques, à enveloppe d'hématite, peuvent être amenées dans un niveau à petites oolithes aplaties, à écorces de chlorite. Les lambeaux schisteux effilochés ou les débris carbonatés, rongés et perforés, plus ou moins basculés, témoignent seuls de l'ancienne stratification. Le sédiment acquiert ainsi une nouvelle texture. Certains minerais « tachetés », à plages de sidérose et de chlorite, ont manifestement une semblable origine. On conçoit que les oolithes voyageant d'une zone à une autre subissent, en plus des transformations mécaniques, des modifications chimiques portant en particulier sur les états du fer qu'elles contiennent et acquièrent, du fait de la bioturbation, de nouvelles possibilités d'évolution. Toutes ces modifications imposées au sédiment par son *endofaune*, peuvent également aider à la compréhensoin des différences d'évolution constatées dans les éléments du minerai.

Les sédimentologistes admettent l'existence, dans les premiers décimètres des sédiments marins, de zones où varient les conditions d'acidité, le potentiel d'oxydoréduction, les associations bactériennes et les états du fer. D'autre part, si l'on considère l'activité actuelle

des Arénicoles et autres Invertébrés fouisseurs, on constate que ces organismes s'adaptent à des conditions de vie dans un milieu réducteur qu'ils modifient directement par l'apport de matière organique sous forme de mucosités, sécrétions et déjections, ou par digestion du sédiment lui-même et, enfin, qu'ils tendent à homogéniser les conditions physico-chimiques en brassant continuellement le sédiment qui les contient.

Le milieu de sédimentation des oolithes ferrugineuses contenait des fouisseurs comme nous venons de le montrer et de la matière organique, mise en évidence par G. Courty. Les écorces successives d'une même oolithe montrent souvent des différences sensibles de leur composition minéralogique. Les divers rapports entre l'oligiste, la sidérite et la chlorite sont peut-être à reconsidérer en fonction de la bioturbation, et de la présence d'une vase chargée de matière organique.

Nous avons rencontré des traces de fouisseurs dans « l' « hématite », le « carbonaté » et les passées chloriteuses, c'est-à-dire dans l'épaisseur totale du minerai ordovicien, de son mur à son toit. Nos échantillons ont été prélevés dans tous les synclinaux du Calvados (May, Urville et zone bocaine). Cette vaste répartition verticale et horizontale des phénomènes de bioturbation démontre l'ampleur des transformations qu'on peut attribuer aux organismes fouisseurs et souligne, une fois de plus, le rôle important du facteur biologique dans la diagénèse des sédiments.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) L. Dangeard et M. Rioult, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 1, 1960, p. 270-276, 1 figure, 1 planche.

(2) L. Cayeux, *Et. Gîtes minéraux Fr.*, 1, 1909, VIII + 344 pages, 19 planches.

(3) G. Courty, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 1, 1960, p. 500-510; *Comptes rendus*, 250, 1959, p. 2237 et 252, 1961, p. 301.

GLACIOLOGIE. — *Épaisseurs de glace et débit solide de la Vallée Blanche supérieure (Massif du Mont-Blanc).* Note (*) de MM. **Louis Lliboutry** et **Roland Vivet**, transmise par M. Léon Moret.

L'épaisseur de la Vallée Blanche, dans sa partie supérieure, est très uniforme et égale à 175 m, dont 30 m de névé. Il s'y dépose l'équivalent de 270 cm d'eau par an, si (ce qui semble justifié) le bilan de masse est équilibré.

Le Laboratoire de l'Aiguille du Midi du C. N. R. S. a étudié, comme zone d'accumulation glaciaire type, la partie supérieure de la Vallée Blanche, vers 3 500 m d'altitude.

On a scellé quatre piliers, munis de plaquettes de centrage, sur la roche en place (points A, B, C, D de la figure). La base AB a été mesurée à la stadia (AB = 78,693 m) et le quadrilatère ABCD triangulé au Wild T 2 et au DKM 2, puis rattaché sommairement au réseau géodésique I. G. N. En avril 1960, une rangée incurvée de balises a été plantée à la sortie du bassin d'accumulation. On a suivi leurs mouvements (horizontaux et verticaux), et mesuré l'accumulation après chaque période de mauvais temps jusqu'en juillet 1960. Les visées effectuées depuis trois piliers ont donné des chapeaux bien supérieurs à ceux habituels avec des T 2, correspondant à des déviations des rayons lumineux dans le plan horizontal pouvant atteindre 2 mG/km. Les vitesses calculées (représentées sur la figure) sont de l'ordre de 20 m/an. Un accroissement de ces vitesses (de l'ordre de quelques décimètres par an) a été observé pendant l'été, ce qui s'expliquerait par un glissement apparu en aval. Sur la figure sont également portées quelques vitesses déterminées en 1958-1959 (balises L à R).

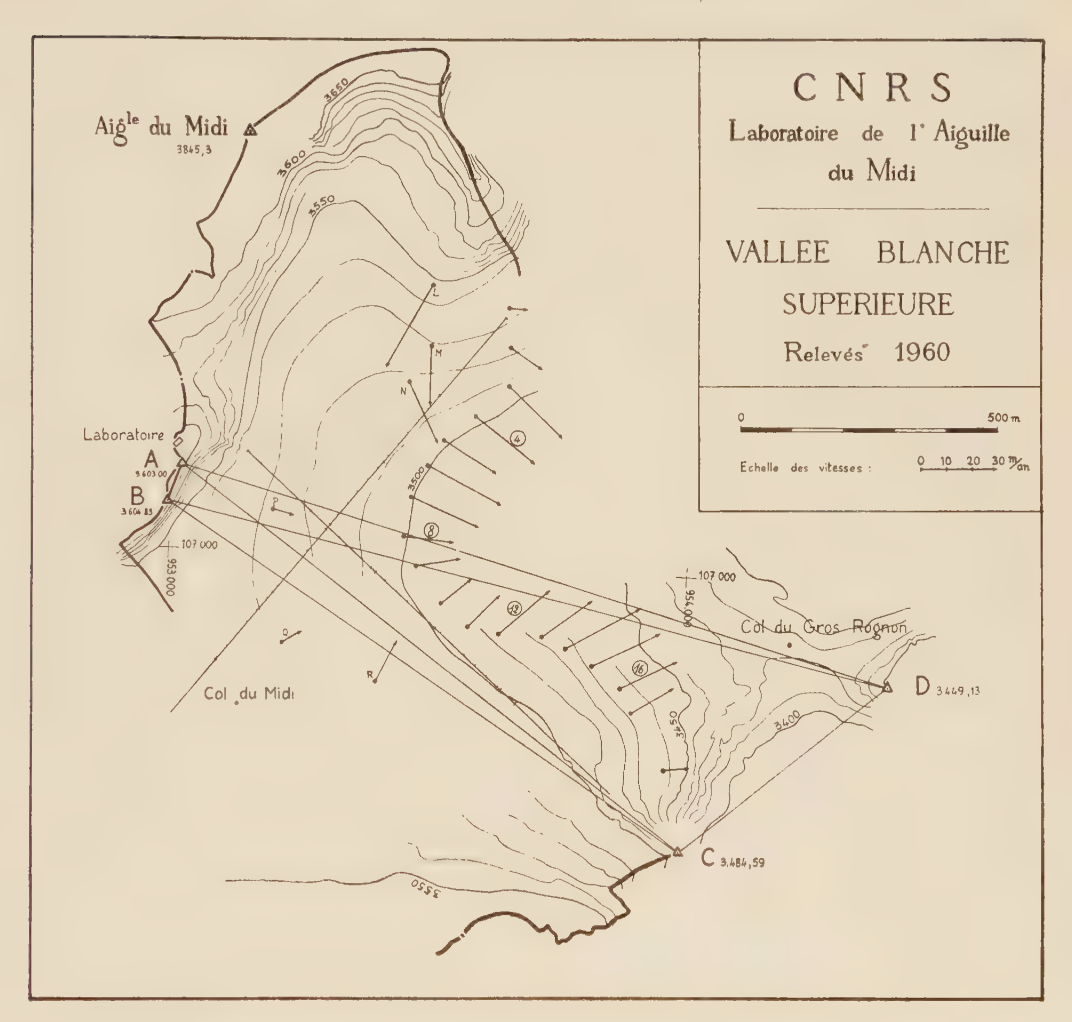
Nous avons déterminé avec soin deux profils rectilignes en croix, voisins de la ligne des balises (*fig.*, où seules les cotes de base obtenues par intersection ou relèvement sont portées). La Compagnie Générale de Géophysique y a procédé à une prospection sismique-réfraction au cours de laquelle ont été également observés des échos sur le lit. L'épaisseur en glace est remarquablement constante et voisine de 145 m, auxquels s'ajoutent environ 30 m de neige et de névé. L'épaisseur totale entièrement ramenée en glace, compte tenu des densités (au début août : $0{,}53 \pm 0{,}02$ dans la neige de l'hiver; $0{,}67 \pm 0{,}05$ dans le névé), est de 165 ± 5 m, et le rayon hydraulique le long d'un profil transversal de 144 ± 10 m.

Nous adoptons comme loi de fluage de la glace tempérée, pour une tension de cisaillement effective τ comprise entre 0,6 et 1,3 bar :

$$\dot{\gamma} = B\tau^n = 0{,}164\ \tau^3\ \text{an}^{-1}.$$

En supposant les vitesses parallèles, aucun glissement sur le lit et l'influence des parois latérales négligeable, on en déduit l'épaisseur du glacier en fonction de la vitesse superficielle u_0 et de la pente tg α :

$$e = \left[\frac{(n+1)\, u_0}{B(\rho g \sin\alpha)^n} \right]^{\frac{1}{n+1}} = \frac{13{,}7\, u_0^{\frac{1}{4}}}{(\sin\alpha)^{\frac{3}{4}}}.$$



Au point de croisement des lignes de réfraction, la pente est très uniforme et égale à 0,100 (frottement sur le lit correspondant : $\tau = 1{,}24$ bar). La vitesse de la balise P en amont est 8,5 m/an, celle de la balise 8 en aval 19,6 m/an. Donc $u_0 = 14{,}0$ m/an environ et $e = 150$ m. De la courbure des lignes de niveau (R = 280 m) on déduit $\dot{\varepsilon}_y = 14{,}0/280 = 0{,}050$. Comme $\dot{\varepsilon}_x = (19{,}6 - 8{,}5)/260 = 0{,}043$ il s'ensuit $\dot{\gamma} = 0{,}093$ et $\tau = 0{,}83$ bar en surface.

Le débit solide le long du profil curviligne des balises est $3{,}5 \cdot 10^6$ m^3 de glace par an, à 6 % près. La surface du bassin versant en amont du profil curviligne est 1,14 km^2 à 2 % près. Il s'ensuit, en admettant un

bilan équilibré, que la précipitation nette moyenne est 270 ± 20 cm d'eau vers 3 500 m d'altitude.

L'équilibre du bilan semble résulter de l'identité de nos altitudes avec celles mesurées par J. Vallot en 1911. (Cette zone n'avait pas pu être restituée par l'I. G. N. d'après les photos aériennes de 1939 et 1958, faute de détails sur le névé.)

(*) Séance du 27 mars 1961.

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur le rapport* C/N *dans les sédiments littoraux.* Note (*) de Mme **Jeanne-Marie Ottmann** et M. **François Ottmann**, transmise par M. Jacques Bourcart.

Les travaux de Trask admettent que dans les sédiments marins le rapport C/N est relativement constant, variant de 8 à 12 avec une moyenne de 10 et des valeurs extrêmes de 5,5 et 20, ce qui a conduit certains auteurs à ne doser que l'azote et à calculer le carbone et la matière organique à partir de l'azote. Or Wiseman et Bennet ([1]) montrent que C/N varie dans des proportions beaucoup plus grandes (5 à 34) et N isolé ne peut servir à calculer C et la matière organique. De plus, les méthodes de dosages diffèrent selon les auteurs et les résultats sont publiés sans préciser si C, N et C/N sont dosés sur le sédiment brut ou sur la fraction fine. Ceci ne paraît pas avoir d'importance pour les sédiments profonds généralement fins, mais pour les sédiments littoraux il faut définir la fraction étudiée, car la matière organique se trouve toujours associée à la fraction fine et même argileuse.

Nous avons groupés dans un tableau les résultats obtenus sous des latitudes et climats variés. Les méthodes utilisées ([2]) sont comparables et ont été discutées avec les différents auteurs. Les sédiments littoraux sont pris à une profondeur inférieure à 200 m, souvent à quelques mètres et dans des milieux divers : plateau continental, littoral, baies, estuaires, lagunes et même marécages salés tropicaux du type mangrove. Le cas du golfe de Cariaco (Venezuela) est très particulier : malgré une profondeur inférieure à 100 m, on trouve des boues à globigérines au contact de sédiments terrigènes grâce à une importante remontée d'eau froide. Les valeurs obtenues sont légèrement plus faibles (10 à 20 %) car les dosages sont faits sur la fraction $< 72\ \mu$ au lieu de $< 43\ \mu$.

Lieu et auteur.	Spécification.	Nombre d'échantillons.		C.	N.	$\frac{C}{N}$.
	Mers tempérées.					
Japon :						
K. Kato (3) Hokkaido (o à — 160 m)	Plateau continental et littoral. Dosages sur vases brutes	16	Max.	2,98	0,35	22
			Min.	0,64	0,06	4
			Moy.	1,23	0,14	9
T. Okuda (4) Baie de Matsushima (o à — 5 m)	Dosages sur sédiment brut	38	Max.	3,96	0,30	17
			Min.	1,17	0,10	11
			Moy.	2,75	0,21	13
Brésil :						
F. et J. M. Ottmann (5) Cabo Frio (o à — 200 m)	Plateau continental et littoral. Dosages sur < 43 μ	25	Max.	4,47	0,44	13
			Min.	1,09	0,10	6
			Moy.	2,16	0,21	10
Méditerranée :						
C. Duboui-Razavet (6) Delta du Rhône	Vases lagunaires actuelles. Dosages sur le sédiment brut	13	Max.	3,53	0,33	39
			Min.	0,24	0,03	4
			Moy.	1,33	0,12	11
J. M. Richard-Ottmann (2) Baie de Villefranche-sur-Mer (o à — 200 m)	Vase putride d'accumulation de posidonies. Dosages sur < 43 μ	8	Max.	3,41	0,22	27
			Min.	2,86	0,17	15
			Moy.	3,11	0,19	16
	Vase de la baie. Dosages sur < 43 μ	19	Max.	1,92	0,09	27
			Min.	0,97	0,05	8
			Moy.	1,27	0,07	18
	Mers tropicales.					
Mer des Caraïbes :						
F. Ottmann et P. Roa Morales (7) Golfe de Cariaco (o à — 100 m)	Sables coquillers. Dosages sur < 72 μ	8	Max.	8,75	0,64	19
			Min.	1,71	0,13	12
			Moy.	4,56	0,31	15
	Sables et sables vaseux continentaux. Dosages sur < 72 μ	20	Max.	8,59	0,73	24
			Min.	1,40	0,08	12
			Moy.	5,19	0,31	17
	Vases à globigérines (« upwelling »). Dosages sur < 72 μ	15	Max.	10,66	0,76	29
			Min.	2,85	0,14	13
			Moy.	7,56	0,45	17
Brésil :						
F. et J. M. Ottmann (8) Embouchure de l'Amazone (o à — 100 m)	Argiles terrigènes. Dosages sur < 43 μ	14	Max.	1,35	0,04	44
			Min.	0,33	0,02	15
			Moy.	0,74	0,03	24
	Sables coquillers du plateau continental. Dosages sur < 43 μ	5	Max.	1,35	0,07	39
			Min.	0,93	0,02	16
			Moy.	1,08	0,05	22
F. et J. M. Ottmann (9) Embouchure du Capibaribe Recife (o à — 5 m)	Vases d'estuaire. Dosages sur < 43 μ	20	Max.	4,75	0,40	23
			Min.	1,78	0,10	10
			Moy.	3,60	0,20	18
F. et J. M. Ottmann (10) Barra das Jangadas (o à — 5 m)	Estuaires et mangroves. Dosages sur < 43 μ	14	Max.	10,27	0,40	32
			Min.	2,47	0,13	10
			Moy.	4,91	0,19	26

1° Les valeurs extrêmes de C/N présentent des variations très grandes en un même lieu et encore plus en diverses régions géographiques : 4 à 22 au Japon (Kato), 15 à 44 pour le plateau continental de l'Amazone. Dans l'absolu elles varient donc de 4 à 44.

2° Les valeurs moyennes sont beaucoup plus élevées dans les mers tropicales et généralement supérieures à la moyenne de 10, surtout pour les dépôts tout à fait littoraux ou les baies fermées.

3° C est maximal dans les zones tropicales et les mangroves, ce qui s'explique si l'on admet que le carbone est essentiellement un produit de la photosynthèse par les algues microscopiques. Une zone devant l'Amazone fait exception car elle correspond à la zone de dispersion des limons du fleuve et est très pauvre en zoo et phytoplancton.

4° Les régions les plus riches en azote seraient celles d'eaux froides naturellement ou ayant une importante remontée d'eaux froides (vases à globigérines de Cariaco par exemple).

Les deux derniers points montrent que le carbone et l'azote varient en sens inverse en fonction de la température : C/N est très élevé en mers tropicales à cause de l'abondance des algues vertes, et beaucoup plus faible, voisin de 10 en eaux tempérées à froides.

Les mers profondes sont beaucoup plus pauvres en matière organique que les mers littorales, tropicales ou tempérées. En effet seule une partie infime de la matière organique en suspension atteint le fond et se fixe dans les sédiments. C/N y est toujours assez bas et voisin de 10, ceci peut-être du fait que les eaux profondes sont froides? Dans ce cas, la valeur de C/N voisine de 10 serait caractéristique d'un équilibre entre le carbone et l'azote lié à la basse température des eaux. Inversement, les sédiments des zones littorales des pays tropicaux auraient des C/N beaucoup plus élevés par suite de la production plus intense de carbone par les algues vertes.

En conclusion, dans le cas des sédiments littoraux C/N est loin d'être constant et constitue au contraire une variable en fonction du climat, d'où l'impossibilité de calculer le carbone et la matière organique à partir de l'azote. Il faut doser le carbone et l'azote séparément. Par contre, dans les mers profondes C/N serait à peu près constant, car les eaux profondes échappent aux facteurs climatiques tels que température et insolation. Ce n'est là qu'une hypothèse de travail, mais elle mérite d'être approfondie.

(*) Séance du 5 avril 1961.

(1) WISEMAN et BENNET, *in* KUENEN, *Marine Geology*, 1940, p. 400.

(2) J.-M. RICHARD-OTTMANN, *Diplôme d'Études Supérieures*, Paris, 1955.

(3) K. KATO, *Mém. Fac. Fish.*, Hokkaido, 14, n° 2, 1956, p. 91.

(4) T. OKUDA, *Trabs. IBMO*, Récife, 2, 1960.

(5) F. et J. M. OTTMANN, *Ibid.*, 3, 1961.

(6) C. DUBOUL-RAZAVET, *Rec. Trav. Stat. Mar. d'Endoume*, 17, bull. 10, 1955.

(7) F. OTTMANN et P. ROA MORALES, *Rev. Géogr. phys.*, 1960.

(8) F. et J.-M. OTTMANN, *Trabs. I. B. M. O.*, Récife, 1, 1959.

(9) F. et J.-M. OTTMANN, *Ibid.*, 1, 1959.

(10) F. et J.-M. OTTMANN, *Ibid.*, 2, 1960.

(*Institut océanographique, Récife, Brésil.*)

OCÉANOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Un nouvel appareil enregistreur de courants et de mouvements de turbulence près du fond.* Note (*) de MM. **Pierre Lacroix** et **Lucien Laubier**, présentée par M. Jean Coulomb.

La connaissance précise et l'enregistrement continu des courants au niveau même du fond se sont révélés indispensables à une meilleure compréhension de nombreux problèmes biologiques. Nous avons donc entrepris l'étude, puis la réalisation d'un courantomètre répondant à ces conditions; nous en présentons ici la description.

Les différents types de courantomètres utilisés actuellement de manière courante sont presque tous conçus sur les principes de base suivants : un dispositif adéquat compte le nombre de tours d'un moulinet entraîné par le courant, des ailettes profilées orientent l'ensemble de l'appareil face au courant principal, et un système plus ou moins compliqué (un compas dont les mouvements sont contrôlés mécaniquement, électriquement ou photographiquement) enregistre la direction de ce courant. Ces modèles variés de courantomètres, dont la liste est fort longue [1], présentent, tout au moins pour les mesures que nous nous proposons de faire, deux défauts importants : imprécision en direction, surtout dans le cas de courants faibles ou à changements de sens rapides, et impossibilité de mesure d'oscillations même de très basse fréquence, par suite de l'inertie dans la mesure de direction et de celle propre au système tournant. Un mouvement oscillant est donc enregistré, dans les meilleures conditions, comme le serait un courant de direction constante et de vitesse variable; de plus, ces appareils assez encombrants restent reliés au navire où se fait l'enregistrement ou, s'ils sont autonomes, ne peuvent guère fonctionner plus de 15 jours à un mois. Ces différents modèles sont en réalité des débitmètres, dont le temps d'intégration est rarement inférieur à 1 ou 2 mn, et au mieux de 15 s.

La connaissance instantanée des données vitesse et direction ne peut être obtenue que par des appareils mesurant non plus le débit du courant, mais la pression qu'il exerce sur un capteur. Quelques courantomètres ont été construits sur ce principe; dès 1906, Nansen [2] propose un système comportant un disque concave revêtu de papier paraffiné quadrillé sur lequel un style, porté par un simple pendule servant de capteur, vient à intervalles de temps donnés, graver direction et vitesse du courant; cet appareil, encore grossier, fournit cependant une mesure instantanée de la vitesse et de la direction, mais ne donne pas la succession dans le temps des phénomènes enregistrés. En 1912, Delage [3] décrit un « bathyrhéomètre » enregistreur dont l'ensemble mécanique de mesure et d'inscription est enfermé dans une sphère étanche servant de capteur. Outre les difficultés d'emploi de cet appareil encombrant et lourd, l'utilisation en mer

et l'étude des graphiques (dont la durée ne peut dépasser 24 h) ont révélé de nombreuses imperfections et d'importantes erreurs dans les résultats obtenus [4]. Plus récemment, en 1940, Doodson [5] propose un « enregistreur de courant pour mesurer la turbulence » qui est lui aussi un mesureur de pression : le couple de rotation d'un moulinet est équilibré par une paire de ressorts étalonnés. Vitesse et direction sont mesurés par procédés électriques; l'enregistrement reste intermittent, bien qu'il soit possible d'enregistrer la vitesse seule avec une grande précision en continu. Enfin Krauss [6], au cours de l'année 1960, a utilisé en mer du Nord un courantomètre basé sur le même principe. La mesure et l'enregistrement des déplacements d'un capteur cylindrique sont assurés électriquement. L'appareil, très encombrant, est malgré son intérêt, imprécis et très peu sensible aux courants faibles.

Nous avons cherché à réaliser, à partir d'une mesure de pression et non de débit, un appareil qui fournisse avec précision les données vitesse et direction en continu, près du fond, et qui, dans le domaine littoral (jusqu'à 50 m de profondeur environ), puisse assurer un service prolongé. La liaison entre l'ensemble enregistreur et la sonde, actuellement réalisée par câbles, est prévue par ondes courtes. Son peu d'encombrement et son poids réduit en permettent l'installation précise par l'emploi de la plongée en scaphandre autonome; une embase différente autorisera cette mise en place depuis la surface à toute profondeur.

La sonde proprement dite comprend un capteur relié, par l'intermédiaire d'une suspension à la cardan, à deux axes orthogonaux; ces axes transmettent respectivement leurs mouvements, grâce à un accouplement magnétique multipolaire à faible glissement, à des synchrodétecteurs transformateurs de coordonnées logés dans des boîtiers étanches. Une jupe et une coquille de protection limitent au maximum les remous; la sonde comprend encore une base stable avec pieds articulés, un niveau à collimateur et une boussole d'orientation. Les données recueillies par cette sonde sont actuellement conduites par câbles vers l'ensemble électronique qui assure analyse et enregistrement des résultats.

Cet ensemble comprend le troisième synchrodétecteur fournissant sur une voie le module de vitesse lorsque, sur la deuxième voie, on maintient en permanence un courant nul; l'azimut est alors donné par la position angulaire de l'axe du synchrodétecteur; un moteur biphasé alimenté avec le signal d'erreur préalablement amplifié maintient ce zéro électrique; le courant fourni par une génératrice accouplée au moteur est déphasé et réinjecté en amont pour stabiliser le système. Dans ces conditions, la voie vitesse est enregistrée directement par un galvanomètre, alors que l'azimut, donné par la position angulaire d'un axe pouvant tourner de 360°, doit être linéarisé avant enregistrement; à cet effet, une came en cœur entraîne un chariot par l'intermédiaire d'un galet; ce chariot est relié

par câble à l'aiguille de la deuxième voie de l'enregistreur. L'enregistrement est du type électrique sur papier métallisé. Pour augmenter ses performances et simplifier son utilisation, l'appareil comprend un grand nombre de dispositifs automatiques : mise en route de l'enregistrement si, pendant un temps réglable de 0,5 à 5 s, la vitesse du courant est supérieure à une limite prédéterminée et arrêt après retombée en dessous de cette valeur au bout de 2 à 60 s; augmentation, dans le rapport 60 à 1, de la vitesse de déroulement du diagramme, si la vitesse angulaire du courant dépasse une limite réglable, pendant 0,5 à 5 s, et retour au déroulement lent pour une diminution de ces variations de cap au bout de 2 à 60 s.

En cas d'arrêt de déroulement du diagramme par immobilisation du capteur à la position 0, l'enregistrement de signaux espacés à volonté de 2 à 25 mn et entraînant automatiquement une avance du diagramme de 1 mm permet de connaître la durée de ces périodes de repos.

Sur le diagramme, les deux secteurs Est-Sud-Ouest et Est-Nord-Ouest peuvent être différenciés de trois manières : enregistrement en trait discontinu sur un seul secteur, marquage spécial sur le bord du diagramme secteur Nord-secteur Sud, et inscription en traits gras ou maigres.

Un certain nombre de protections et de rappels visuels signalent : manque de diagramme, court-circuit dans la sonde ou dans le câble de liaison, enregistrement en secteur Nord ou Sud, contrôle des différentes tensions d'alimentation.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) H. U. Sverdrup, M. W. Johnson et R. H. Fleming, *The Oceans, their physics, chemistry and general biology*, New-York, Prentice-Hall inc., 1946.

(2) F. Nansen, *Publ. Circonst., Cons. Perm. Intern. Explor. Mer*, n° 34, 1906.

(3) Y. Delage, *Bull. Inst. Océan.*, n° 231, 1912.

(4) Y. Delage, *Ann. Inst. Océan.*, 7 (11), 1917.

(5) A. T. Doodson, *Rev. Hydrogr.*, 17 (1), 1940.

(6) W. Krauss, *Kieler Meeresf.*, 16 (1), 1960.

(*Laboratoire Arago, Banyuls-sur-Mer; et Mazères-sur-le-Salat.*)

MÉTÉOROLOGIE. — *Influence d'un champ électrique sur la congélation des gouttes d'eau surfondues.* Note (*) de Mme **Maud Roulleau**, présentée par M. André Danjon.

Lorsque des gouttes d'eau surfondues sont soumises à un champ électrique intense, la surfusion cesse très rapidement et d'autant plus vite que le champ est plus grand. Il est possible que ce phénomène intervienne dans la formation des précipitations atmosphériques.

On sait que la température à laquelle l'eau surfondue gèle sous l'influence des noyaux naturels n'est pas reproductible d'une mesure à l'autre, malgré les précautions habituellement prises pour fixer les conditions expérimentales. Cela suggère que ces dernières dépendent d'un ou de plusieurs paramètres dont on ne tient pas compte. Nous avons recherché si le champ électrique auquel est soumis l'échantillon d'eau pouvait constituer un de ces paramètres.

Dans ce but, nous avons soumis des gouttelettes d'eau surfondue à un champ électrique intense. Les gouttes sont déposées sur une plaque de verre posée au fond d'une cuvette métallique remplie d'huile de silicone. Une électrode en forme de grille, également immergée dans l'huile, est maintenue au-dessus des gouttes à l'aide de cales isolantes. On applique une différence de potentiel de l'ordre de plusieurs milliers de volts entre cette grille et la cuvette métallique. La température reste constante pendant toute la durée d'application du champ; mais les gouttes ont été préalablement refroidies à une température légèrement inférieure, de sorte que tous les noyaux de congélation actifs à la température choisie pour l'expérience aient déjà provoqué la congélation de quelques gouttes.

Lorsqu'on applique le champ électrique, on constate :

1° que certaines gouttes restées jusqu'alors surfondues se solidifient;

2° que, pour une durée déterminée d'application du champ, à une température donnée, ces solidifications sont d'autant plus nombreuses que le champ est plus grand;

3° que ce phénomène est indépendant du sens du champ.

A titre d'exemple, le tableau I donne les résultats de trois expériences faites à — 10° C sur les mêmes gouttes, avec successivement des champs de 3 000, 4 000 et 5 000 V/cm.

On voit qu'environ la moitié des gouttes sont gelées au bout de 7 mn sous un champ de 3 000 V/cm, 2 mn sous un champ de 4 000 V/cm, et 30 s sous un champ de 5 000 V/cm.

Nous nous sommes assurée que ce phénomène n'était pas dû à une précipitation, sous l'influence du champ, des poussières éventuellement contenues dans l'huile de silicone, et qui pourraient constituer dans certains cas des noyaux de congélation. D'autre part, en mettant les gouttes en suspension

dans une huile de silicone de grande viscosité, on a pu vérifier qu'il n'était pas dû non plus à l'aplatissement des gouttes sur leur support de verre.

Il paraît logique de penser que ce phénomène est susceptible de jouer un rôle important en physique des nuages. C'est pourquoi nous avons fait des expériences analogues sur des brouillards artificiels contenus dans une cuve refroidie, et à l'intérieur de laquelle se trouvent deux grilles permettant d'appliquer des champs de mêmes valeurs que ceux que nous avons utilisés au cours des expériences précédentes.

TABLEAU I.

Temps (mn).	Nombre de gouttes gelées.		
	3 000 V/cm.	4 000 V/cm.	5 000 V/cm.
0,25	9	5	21
1	22	88	148
2	32	140	192
3	41	165	218
4	60	187	226
5	73	196	226
7	115	203	226
9	158	221	226
11	179	226	226
13	210	226	226
15	216	226	226
17	220	226	226
19	226	226	226

On observe effectivement que le nombre de gouttelettes de brouillard gelées à une même température est beaucoup plus grand en présence du champ. Pour une température de — 15° C avec un champ de 5 000 V/cm, il devient impossible de les dénombrer.

Étant donné que l'on rencontre des champs électriques de cet ordre de grandeur dans les nuages orageux au voisinage des éclairs, on peut s'attendre à ce que ce phénomène ait une influence sur l'importance ou la nature des précipitations.

(Observatoire de Magny-les-Hameaux.)

(*) Séance du 5 avril 1961.

BOTANIQUE TROPICALE APPLIQUÉE. — *Sur deux Caféiers remarquables de la forêt sèche du Sud-Ouest de Madagascar* (Coffea Humbertii *J. F. Ler.* et C. Capuronii *J. F. Ler.*). Note de M. **Jean F. Leroy**, présentée par M. Henri Humbert.

Depuis une vingtaine d'années les recherches taxonomiques relatives au Caféier ont passablement marqué le pas; une seule espèce a été décrite depuis 1941, année que marque la publication du Mémoire classique de J. Lebrun sur les espèces congolaises. Je me propose aujourd'hui d'attirer l'attention sur deux espèces malgaches extrêmement originales et dont l'analyse permet un notable approfondissement conceptuel du genre *Coffea* L.

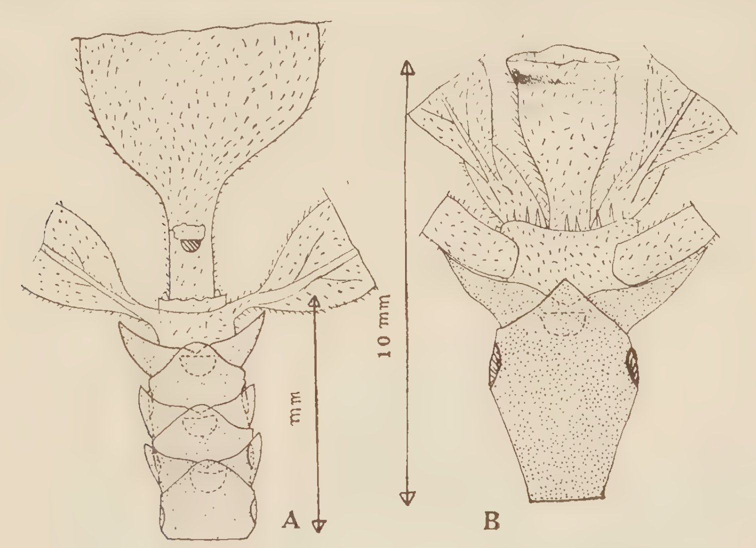


Fig. 1. — *C. Humbertii* (S. F. 542) Ramules fructifères, portant fruit adulte (A) ou avorté (B).

Les spécimens de l'une d'elles, que j'ai nommée *Coffea Humbertii* [1], [2], ont été récoltés par H. Humbert (1947) et par R. Capuron, (1949), dans les forêts sèches de Lambomakandro, à l'Est de Sakaraha, et de l'Isonto, district de Tuléar, forêts caractérisées par une végétation de xérophytes (notamment Euphorbes, *Adansonia*, *Didierea*, etc.) annonçant le *bush* méridional extrêmement aride : c'est déjà le *Domaine du Sud* de H. Humbert, biotope étrange où ne survivent le plus souvent que des plantes spéciales, définies surtout par leur mode d'adaptation. Notre Caféier se singularise principalement par son comportement de croissance et de développement : c'est une espèce à feuilles *réduites*, *caduques*, à inflorescences *uniflores*, sans calicules, terminales à l'extrémité de ramules anciennes isolées, courtes (entre-nœuds sans élongation), monopodiales. Deux sortes de ramules fructifères, en dehors des ramules végétatives : les unes portent un fruit mûr à leur extrémité, et, latéralement, un cycle

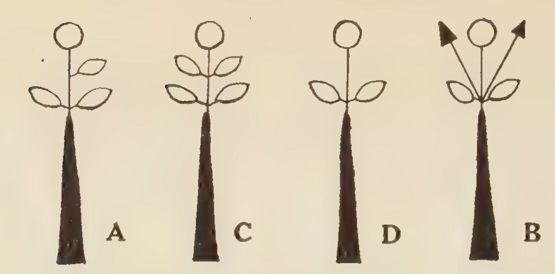


Fig. 2. — *C. Humbertii* (S. F. 542) Schémas de la ramule fructifère (en noir la partie ancienne du rameau).

(quelquefois un et demi ou deux) de feuilles de type végétatif (*fig.* 1, 2 et 3, A, C, D). Les autres se terminent aussi par un fruit, mais à l'état jeune, arrêté précocement dans son développement, et alors flanqué de deux ramules en activité de croissance et ayant pour origine les bourgeons axillaires des feuilles (*fig.* 1, 2 et 3, B). On peut penser que dans le premier cas un phénomène d'inhibition hormonale (liée au développement du fruit) intervient pour maintenir la quiescence des bourgeons axillaires,

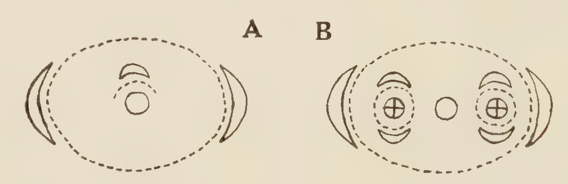


Fig. 3. — Diagrammes correspondant aux schémas A et B (*fig.* 1 et 2).

inhibition levée dans le second cas par suite de l'avortement du fruit (avortement qui devra faire l'objet de recherches); mais ce peut être plutôt un phénomène de nutrition. Une chose est sûre, en tout cas : la croissance de la plante se trouve périodiquement bloquée, en nombre de points, par la production rapide de fleurs terminales (théoriquement cymu-

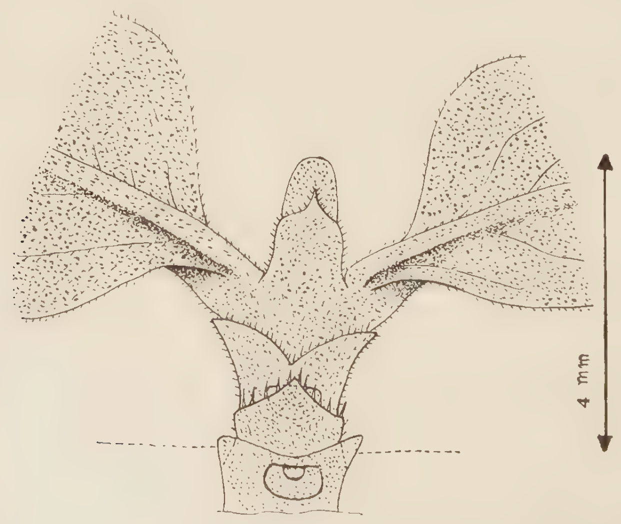


Fig. 4. — *C. Humbertii* (S. F. 542) Bourgeon végétatif apical.

les uniflores) et chaque fruit met un terme définitif à la ramule qui le porte. Les bourgeons végétatifs terminaux (n'ayant pas pour origine les méristèmes axillaires des feuilles, mais étant homologues des cymes uniflores elles-mêmes) semblent peu nombreux dans l'exemplaire étudié (*fig.* 4). Quoi qu'il en soit, le conflit entre l'activité végétative et l'activité générative se résout ici selon un mode que ne présente aucune autre espèce de Caféier d'Afrique, mode que l'analyse sur le vivant et en conditions expérimentales permettra de définir avec rigueur. On ne saurait trop insister sur l'intérêt qu'il faut porter, pour des raisons et théoriques et économiques, à la découverte et à l'étude des espèces sauvages des climats arides. Tout à fait éloigné du *Coffea Bertrandi* A. Chev. (sect. *Mascarocoffea* A. Chev.), autre Caféier xérophytique du Sud (à la vérité beaucoup moins xérophile; il croîtrait, selon Humbert, dans les ravins boisés au Nord de l'Androy), mais à feuilles persistantes celui-ci, et de faciès plus banal, le *Coeaff Humbertii* sera le type d'une section nouvelle ([3]), propre à Madagascar, du genre *Coffea*, à situer tout au voisinage de la section *Paracoffea* Miq. (*C. floreifoliosa* A. Chev., etc.), avec laquelle il pourrait former un même sous-genre. Une deuxième espèce, caractérisée principalement par de petits fruits y prendra place : je la dédie à R. Capuron sous le nom de *Coffea Capuronii* (Forêt d'Isonto, S.-O., Humbert nº 20017, 1947 : holotype).

([1]) La priorité de récolte de cette espèce appartient à H. Humbert (nºs 19 929, 20 007, 20 020 et 20 029, récoltés en 1947).

([2]) *Coffea Humbertii sp. nov.* : Frutex foliis deciduis. Rami novelli puberuli. Folia subsessilia, ovato-elliptica v. obovata, apice attenuato v. obtuso, 2-3 cm longa, 1-1,6 cm lata, integra, basi acuta supra subtusque puberulo-tomentosa, nervis lateralibus utrinque 4-6, subtus prominentibus; domatiæ minimæ piliferæ; stipulæ juveniles deltoideæ, sparse puberulæ, apiculatæ, 2-4 mm longæ, diu persistentes. Flores solitarii, terminales, tomentosi brevissime pedicellati; calycis limbus brevissime lobulatus, 7-8 lobulis; corolla...; stamina...; discus non tumidus; receptaculum campanuliforme, truncatum, tomentosum. Drupæ sparse tomentosæ, breviter pedunculatæ, oblongæ, basi rotundatæ v. attenuatæ, 11-15 mm longæ, 10-12 mm et 7-9 mm latæ; endocarpium ± 0,3 mm latum. Semina plano-convexa, oblonga, sulcata; testa cum 2-3 longis nervis; embryo curvus, ±4 mm longus, cotyledonibus reniformibus.

Holotype : R. Capuron, 26 février 1949, S. F. 542, **P.** (Rameau avec feuilles, fruits jeunes et adultes.)

([3]) *Baracoffea sect. nov.* (Bara : population humaine du pays où croît le Caféier en question) (Holotype : S. F. 542); Folia *decidua, parva.* Ramuli fructiferi breves. Inflorescentiæ in *cymas unifloras* brevissime pedunculatas *terminales* cum 2-4 *foliis* dispoti. Calyculi : 0. *Drupae.* Species 2, madagascarienses.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude comparée du métabolisme des sucres chez les Pommes de terre saines et atteintes du virus de l'Enroulement.* Note (*) de MM. **Étienne Perdrizet** et **Claude Martin**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les variations du métabolisme des sucres provoquées par le virus de l'Enroulement de la Pomme de terre ont été étudiées à l'aide d'un traceur radioactif, le carbone 14. Des différences importantes de l'intégration du $^{14}CO_2$ dans le saccharose, le glucose et le fructose ont été observées.

Les virus responsables chez les plantes de maladies du type « jaunisse », comme l'Enroulement de la Pomme de terre, sont encore très mal connus.

En effet, ces virus n'ont jamais été isolés à l'état pur et ils ne sont, en général, pas doués de propriétés antigéniques. On ne possède donc aucun moyen permettant de les repérer, de les analyser, de suivre leur multiplication, hormis l'étude de l'évolution des symptômes dont ils sont responsables.

L'impossibilité d'une étude directe du parasite contraint donc les chercheurs qui s'intéressent à ces graves maladies, à orienter leurs recherches vers les déviations du métabolisme que provoquent ces virus.

Le phénomène le plus frappant dans ce domaine est certainement l'accumulation, parfois considérable, de glucides (amidon, saccharose, sucres réducteurs) chez les plantes malades. Il a été mis en évidence, dès 1913, par Quanjer [1], puis confirmé par certains auteurs parmi lesquels il faut citer : Murphy [2] (1923), Thung [3] (1928), Barton-Wright et Mc Bain [4] (1932), Coïc [5] (1945).

Après avoir nous-mêmes vérifié ce résultat chez la Pomme de terre atteinte du virus de l'Enroulement et chez la Betterave atteinte du virus de la jaunisse, nous avons tenté d'étudier le phénomène d'une façon plus approfondie en utilisant comme traceur un radioélément, le carbone 14.

Pour cela, des pommes de terre des variétés Ultimus, Bintje, Voran et Claudia présentant des symptômes très nets d'Enroulement et des plantes saines de même âge et de même origine, cultivées en serre, furent placées sous cloche de verre en présence de $^{14}CO_2$ pendant 5 mn. Après avoir laissé les plantes métaboliser ce $^{14}CO_2$ pendant 15 mn au total, l'ensemble des tiges et des feuilles fut broyé dans l'alcool à 95°. Les sucres furent séparés des autres constituants par passage sur résines échangeuses d'ions (permutite 50 et amberlite I. R. A. 400), chromatographiés sur papier et dosés, après élution (et hydrolyse pour le saccharose), selon la méthode de Nelson [6]. Leur radioactivité fut mesurée avec un compteur Geiger type L. C. T.

L'examen des résultats, résumés dans le tableau ci-dessous (la variété Ultimus étant prise en exemple), montre que le métabolisme des sucres est tout à fait différent chez les plantes saines et chez les plantes malades.

Dosage et mesure de la radioactivité des sucres chez les Pommes de terre saines et atteintes d'enroulement (*Var.* Ultimus).

1er essai : 3 novembre 1959; 2e essai : 19 décembre 1960.

	Quantité dosée en microgrammes pour 1 g de poids frais.			Radioactivité comptée en nombre de coups par minute pour 1 g de poids frais.			Radioactivité spécifique en nombre de coups par minute par micromole.		
	Saccharose.	Glucose.	Fructose.	Saccharose.	Glucose.	Fructose.	Saccharose.	Glucose.	Fructose.
Premier essai.									
Plante saine............	75	1 580	865	1 800	11 625	11 025	8 200	1 325	2 300
» enroulée.........	780	2 145	3 600	5 400	4 910	3 975	2 400	415	200
Plante enroulée × 100 / Plante saine....	1 040	136	416	300	42	36	29	31	8,7
Deuxième essai.									
Plante saine............	460	1 468	380	3 707	411	280	2 760	50	135
» enroulée.........	2 700	3 540	2 856	2 090	100	80	260	5	5
Plante enroulée × 100 / Plante saine....	587	241	752	56	24	29	9,4	10	4

Au stade de la maladie que nous avons choisi, l'accumulation de sucres chez les plantes malades est déjà considérable : la quantité de saccharose passe en moyenne et pour ce cas particulier de 1 à 8, celle du glucose de 1 à 2 et celle du fructose de 1 à 5,5.

Mais ce qu'il est surtout intéressant d'examiner en détail, c'est le métabolisme du ^{14}C assimilé par photosynthèse. On peut en effet supposer que la teneur en ^{14}C traduit quantitativement l'importance de la synthèse des métabolites dans lesquels il s'intègre pendant la durée de l'expérience (ici 15 mn).

S'il en est vraiment ainsi, il apparaît que la synthèse du saccharose reste comparable chez les plantes saines et chez les plantes malades, tandis que celle du glucose et du fructose est extrêmement ralentie (environ trois fois moins importante) chez les plantes malades.

Le calcul des radioactivités spécifiques par micromoles montre enfin des différences profondes dans le métabolisme du glucose et du fructose chez les plantes malades. L'accumulation de ce dernier est en effet beaucoup plus importante que celle du glucose; un simple examen du rapport :

$$\frac{\text{Radioactivité spécifique chez les plantes saines}}{\text{Radioactivité spécifique chez les plantes malades}}$$

le prouve : il passe en effet de 1/3,2 pour le glucose à 1/11 pour le fructose.

Il nous est impossible pour le moment, d'interpréter toutes ces observations. Seule une étude dynamique du métabolisme des glucides, réalisée en fonction du temps depuis le moment de l'inoculation jusqu'à l'extériorisation des symptômes, nous permettra peut-être d'expliquer les relations qui existent entre ces phénomènes et la synthèse du virus. Cette étude est en cours.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) H. M. Quanjer, *Meded Landbouwhoogeschool.*, 6, 1913, p. 41.
(2) P. A. Murphy, *Sc. Proc. Roy. Dublin Soc.*, 17, 1923, p. 163.
(3) T. H. Thung, *Tijdschr over Plantenziekten*, 34, 1928, p. 1-74.
(4) E. Barton-Wright et A. M. Mac Bain, *Trans. Roy. Soc. Edin.*, 57, 1932, p. 309-349.
(5) Y. Coïc, *Ann. Agron.*, 15, 1945, p. 86-109.
(6) N. Nelson, *J. Biol. Chem.*, 153, 1944, p. 375-380.

(*Station Centrale de Pathologie végétale, I. N. R. A., Versailles.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Les pigments d'une huile de chaulmoogra africaine :* Caloncoba Weltwitschii (*Gilg*). Note (*) de M. **Jean Pelt**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les huiles de chaulmoogra d'origine africaine présentent des colorations très variables, non seulement selon les espèces dont elle proviennent, mais encore, pour une même espèce, selon l'origine géographique et le lieu de récolte.

C'est ainsi, par exemple, que les huiles de *Caloncoba Welwitschii* sont pratiquement incolores, lorsqu'elles sont obtenues à partir de graines récoltées au Cameroun. Elles présentent, au contraire, une très belle coloration jaune d'or lorsqu'elles proviennent de graines originaires du Gabon. C'est donc sur cette matière première que nous avons entrepris l'étude des pigments.

La courbe d'absorption, dans le visible, d'une solution des lipides dans l'hexane normal a tout d'abord été établie au moyen du spectrophotomètre de Jobin et Yvon. On observe une très forte absorption dans le jaune et deux sommets caractéristiques à 640 et 680 mμ (*fig.*). Si elle présente l'allure caractéristique des caroténoïdes, cette courbe ne permet pas cependant la mise en évidence certaine d'un pigment déterminé. Les sommets très étalés, entre 445 et 450 mμ d'une part, et aux environs de 480 mμ d'autre part, laissent en effet présager la présence de plusieurs pigments caroténoïdes, possédant des spectres d'absorption très voisins. Par contre, les clochers très nets, mais beaucoup moins élevés, à 640 et 680 mμ indiquent la présence des chlorophylles α et β.

En vue de préciser ces résultats, les matières insaponifiables ont été extraites après saponification ménagée des lipides par la potasse alcoolique à la température de 65°. On connaît en effet, la grande sensibilité à l'oxydation des caroténoïdes, et la facilité avec laquelle ils peuvent s'isomériser [1]. Aussi convenait-il d'éviter une ébullition prolongée en milieu alcalin.

Les matières insaponifiables ont ensuite été extraites successivement par de l'éther de pétrole et par de l'éther sulfurique. Les pigments sont ainsi séparés en deux fractions selon la méthode dite de « partage entre solvants » couramment utilisée dans la chimie des caroténoïdes [2]. L'éther de pétrole dissout en effet les hydrocarbures (carotènes, lycopènes) alors que l'éther sulfurique, utilisé ensuite, dissout les pigments hydroxylés et en particulier les xantophylles.

Dans le cas de l'huile présentement examinée, la solution éthéro-sulfurique obtenue à l'issue de ces épuisements, apparaît comme étant, à volume égal,

la plus colorée. Il est aisé de mettre en évidence, en dressant sa courbe d'absorption dans le visible, la xantophylle et les deux chlorophylles déjà observées.

La solution éthéro-pétrolique est chromatographiée sur une colonne d'alumine standard préconisée par Kuhn, Brockmann et Lederer ([3]), ([4]). Le chromatogramme, qui révèle quatre anneaux colorés, numérotés de bas en haut, est élué par un mélange contenant 95 % d'éther de pétrole et 5 % d'éther sulfurique. Le spectre d'absorption des fractions correspondant



aux anneaux I et II permet de caractériser l'α-carotène (en solution dans l'hexane, la courbe révèle deux sommets caractéristiques à 447 et 463 mμ), et le β-carotène (sommets caractéristiques à 450 et 464 mμ).

Par contre, les constituants de l'anneau III, n'ont pu être caractérisés à coup sûr : par analogie avec la constitution des pigments de l'huile de palme, étudiés par différents auteurs, notamment par S. Argoud ([2]), nous avions émis l'hypothèse qu'il correspondrait au lycopène. Cependant le spectre obtenu n'est nullement superposable à celui de ce caroténoïde, et il ne possède pas de sommet à 472 et 504 mμ. La courbe d'absorption est atypique sans aucun sommet caractéristique. De plus, l'absence certaine de phytoène et de phytofluène, composés incolores très faiblement absorbés (immédiatement au-dessous de l'α-carotène), et que Porter et Lincoln ([5]) considèrent comme des précurseurs du lycopène, tend également à prouver que ce pigment ne figure pas dans le mélange. L'anneau IV reste très solidement fixé à la colonne. Il a été élué par de l'éther sulfurique pur.

Son spectre est caractéristique de la xantophylle (absorption maximale à 447,5 et 477,5 mμ, solvant éther de pétrole). Il s'agit ici de petites quantités de xantophylle, entraînées en solution par l'éther de pétrole, la plus importante partie de ce caroténoïde étant dissoute par l'éther sulfurique.

Nous avons donc pu caractériser très certainement les carotènes α et β, la xantophylle, les deux chlorophylles et noter l'absence de lycopène et de ses précurseurs incolores.

La teneur en β-carotène paraît relativement faible. Afin de comparer la teneur en carotène de l'huile de *Caloncoba Welwitschii* du Gabon à celle de l'huile de palme, nous avons procédé au dosage de ce pigment par colorimétrie, en déterminant l'absorption à 450 mμ et la rapportant au coefficient du β-carotène, selon la technique indiquée par P. Cuvier [6]. Le taux obtenu est de 0,01 % de β-carotène dans l'huile, soit une valeur approximativement 10 fois plus faible que celle des huiles de palme; elle paraît cependant digne d'être signalée.

(*) Séance du 27 février 1961.

(1) L. Zechmeister, *Chem. Rev.*, 34, 1944, p. 267.
(2) S. Argoud, *Oléagineux*, 9, 1954, p. 789.
(3) R. Kuhn et H. Brockmann, *Ber.*, 66, 1933, p. 407.
(4) R. Kuhn et E. Lederer, *Ber.*, 64, 1931, p. 1349.
(5) J. W. Porter et R. E. Lincoln, *Arch. Biochem.*, 27, 1950, p. 390-403.
(6) P. Cuvier, Institut de Recherche pour les huiles et oléagineux, 1955, Série scientifique, n° 8, p. 2-7.

(*Faculté de Pharmacie, Nancy.*)

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *Inhibition par l'oxygène de la biosynthèse de la nitrate-réductase chez les bactéries dénitrifiantes.* Note (*) de M. **Francis Pichinoty** et Mlle **Liliane d'Ornano**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Nous avons précédemment montré que l'oxygène exerce une action inhibitrice puissante sur la formation de la nitrate-réductase d'*Aerobacter ærogenes* ([1]), ([2]). On peut se demander si ce phénomène est largement répandu chez les bactéries. D'autre part, le problème se pose de savoir s'il se manifeste également chez les organismes dénitrifiants proprement dits, c'est-à-dire ceux qui réduisent le nitrate en composés gazeux de l'azote. Ce dernier point présente un grand intérêt pour la Microbiologie. En effet, Wijler et Delwiche ([3]) ont montré que la dénitrification bactérienne par des échantillons de sols ne se produit pas en aérobiose. Ces auteurs attribuent l'inhibition exercée par l'air sur la dénitrification à une utilisation préférentielle de l'oxygène comme accepteur d'électrons. Nos travaux antérieurs et les résultats rapportés dans la présente Note permettent d'établir que chez les organismes considérés l'oxygène inhibe la biosynthèse de la nitrate-réductase.

Ces recherches ont été réalisées avec huit espèces bactériennes anaérobies facultatives synthétisant en anaérobiose une nitrate-réductase active. Parmi celles-ci figurent trois organismes dénitrifiants vrais réduisant le nitrate en azote moléculaire : *Pseudomonas æruginosa*, *Pseudomonas denitrificans* et *Micrococcus denitrificans;* quatre espèces bactériennes appartenant à la famille des *Enterobacteriaceæ : Escherichia coli*, *Aerobacter ærogenes*, *Proteus vulgaris* et *Proteus rettgeri;* et une bactérie X non identifiée isolée à partir d'un échantillon de sol.

Les cultures sont effectuées en milieu complexe contenant du nitrate de composition suivante : Na_2HPO_4, $12H_2O$, 3,575 g; KH_2PO_4, 0,98 g; $MgSO_4$, 0,03 g; KNO_3, 10 g; $FeSO_4$, $CaCl_2$, traces; glucose, 4 g; extrait de levure Difco, 0,5 g; bacto-peptone Difco, 0,5 g; eau distillée, 1000 ml; pH 7. Les cultures aérobies sont réalisées dans des fioles à toxine agitées, les cultures anaérobies sont placées dans des ballons sous vide. Après 22 h d'incubation à 32°, les cellules sont centrifugées, lavées, puis remises en suspension. Afin d'éviter que les cultures aérobies synthétisent la nitrate-réductase pendant la centrifugation, on ajoute à celles-ci du chloramphénicol à la concentration de 25 μg/ml. Pour préparer les extraits, les bactéries congelées à — 15° sont broyées dans un mortier avec de la poudre d'alumine en présence de tampon phosphate pH 7 contenant du versène 10^{-4} M. Les débris bactériens sont séparés de la préparation enzymatique par centrifugation à 15 000 t/mn pendant 20 mn. Pour déterminer l'activité nitrate-réductase des cellules et des extraits, on mesure la vitesse d'oxydation d'une quantité connue de benzylviologène réduit par

un excès de KNO_3, sous vide, en tampon phosphate pH 7 à 37° [4]. Les activités sont exprimées en micromoles de NO_3^- réduites par heure et par milligramme d'azote protéique.

TABLEAU I.

Étude comparée de l'activité des cellules et des extraits provenant de cultures aérobies et anaérobies.

		Aérobiose.	Anaérobiose.
Escherichia coli.	Cellules	16	366
	Extraits	15	342
Aerobacter ærogenes.	Cellules	0	75
	Extraits	0	50
Proteus vulgaris.	Cellules	0	300
	Extraits	0	181
Proteus rettgeri.	Cellules	0	56
	Extraits	0	43
Pseudomonas æruginosa.	Cellules	147	255
	Extraits	36	110
Pseudomonas denitrificans.	Cellules	35	137
	Extraits	0	70
Micrococcus denitrificans.	Cellules	15	331
	Extraits	0	162
Organisme X.	Cellules	30	163
	Extraits	50	128

Les résultats obtenus (tableau I) indiquent que pour une espèce bactérienne donnée, les cellules et les extraits de cultures aérobies présentent une activité nettement inférieure à celle des cellules et des extraits de cultures anaérobies. On voit que le degré d'inhibition par l'oxygène varie notablement suivant les espèces et que les extraits préparés à partir de cinq de ces organismes : *A. ærogenes*, *P. vulgaris*, *P. rettgeri*, *P. denitrificans* et *M. denitrificans* sont complètement dépourvus d'activité. Ces faits peuvent résulter de l'inhibition de la biosynthèse du système enzymatique ou de l'inactivation irréversible de celui-ci au contact de l'air. Des expériences réalisées avec *A. ærogenes* ont montré que la nitrate-réductase intracellulaire de cet organisme est parfaitement stable en aérobiose [1], [2]. Nous avons vérifié qu'il en est de même pour l'enzyme d'*E. coli* et de *M. denitrificans*. Des suspensions cellulaires provenant de cultures anaérobies douées d'une activité nitrate-réductase élevée ont été aérées pendant 2 h à 37°; leur activité et celle des extraits correspondants ont été mesurées à nouveau dans les conditions anaérobies habituelles et comparées à celle des cellules et des extraits de la suspension initiale (tableau II). On voit que l'aération n'a aucune influence apparente sur l'activité, et par conséquent, n'exerce sur la nitrate-réductase préformée aucune inhibition de caractère irréversible.

Tableau II.

*Influence de l'aération sur l'activité des cellules et des extraits d'*Escherichia coli *et de* Micrococcus denitrificans.

		Avant aération.	Après aération.
Escherichia coli.	Cellules	366	400
	Extraits	342	333
Micrococcus denitrificans.	Cellules	331	332
	Extraits	162	226

On peut conclure de nos résultats que l'une des causes de l'absence de dénitrification dans les cultures aérobies consiste dans l'inhibition de la biosynthèse de la nitrate-réductase, enzyme qui catalyse la première étape des deux chaînes de réactions conduisant à la formation d'ammoniaque et d'azote moléculaire. Ce phénomène dont le caractère général mérite d'être souligné présente une analogie étroite avec la répression des systèmes enzymatiques par des produits du métabolisme. Tout se passe en effet, comme si, en aérobiose, les cellules cessaient de synthétiser une enzyme devenue inutile pour leur métabolisme oxydatif.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) F. Pichinoty et L. d'Ornano, *Biochim. Biophys. Acta*, 48, 1961, p. 218.
(2) F. Pichinoty et L. d'Ornano, *Nature* (sous presse).
(3) J. Wijler et C. C. Delwiche, *Plant and Soil*, 5, 1954, p. 2.
(4) F. Pichinoty, *Folia Microbiol.*, 5, 1960, p. 1.

(*Laboratoire de Chimie bactérienne, Centre National de la Recherche Scientifique, C. R. S. I. M.*, 66, *rue Saint-Sébastien, Marseille*, 6e.)

PHYSIOLOGIE. — *Relation des décharges unitaires avec les ondes cérébrales spontanées et la polarisation corticale.* Note (*) de MM. **Jean Calvet** et **Jean Scherrer**, présentée par M. Léon Binet.

Le rapport des « ondes cérébrales » avec les décharges unitaires des neurones dérivées dans l'épaisseur de l'écorce cérébrale a été envisagé par plusieurs auteurs [Li et Jasper, 1953 (1); Calma et Arduini, 1954 (2); Spencer et Brookhart, 1961 (3)].

L'utilisation de microélectrodes intracorticales multiples [Calvet et Scherrer, 1961 (4)] apporte sur ce sujet des résultats particulièrement probants en permettant d'établir, lorsqu'on s'est placé dans les conditions favorables, une relation nette non seulement entre les ondes cérébrales et les décharges unitaires des neurones, mais également entre ces décharges et une polarisation artificielle du cortex.

La dérivation de l'activité électrocorticale a été réalisée par trois microélectrodes d'argent placées dans le même alignement, isolées sauf à leur extrémité, où leur diamètre est de l'ordre de 1 μ. Deux de ces microélectrodes sont fixes, l'une étant située à la surface, l'autre à 500 à 800 μ de profondeur; la troisième est placée sur un système coulissant qui la déplace dans le sens vertical, le long des électrodes fixes. Un tel dispositif permet de dériver simultanément les ondes cérébrales et les activités unitaires plus ou moins nombreuses.

L'enregistrement des phénomènes est effectué sur oscillographe cathodique et inscripteurs électromagnétiques à plumes. La polarisation appliquée

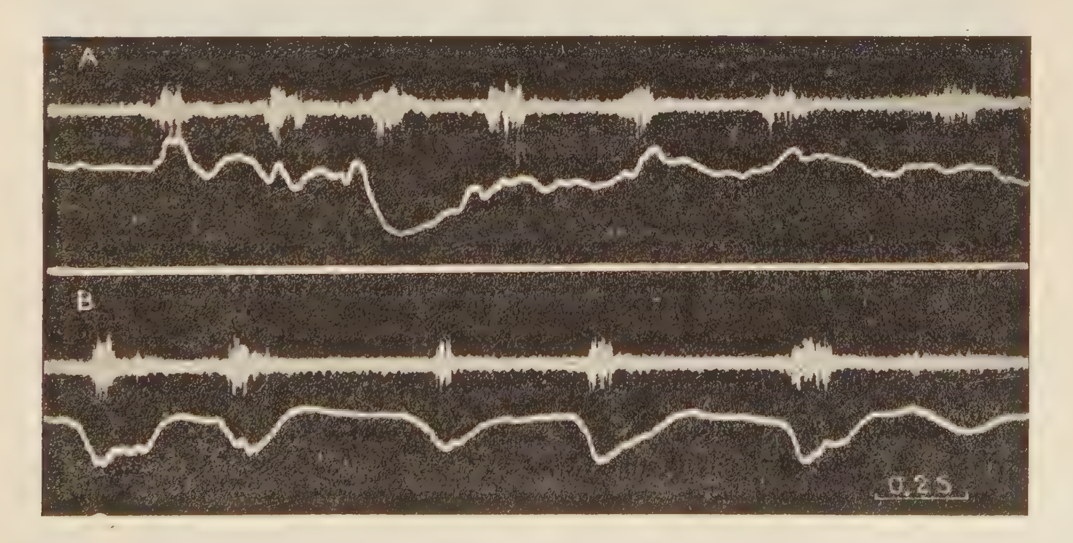


Fig. 1. — Relation entre les décharges cellulaires corticales (trace supérieure) et l'activité à type d'onde cérébrale (trace inférieure). Les ondes cérébrales sont dérivées en monopolaire de surface en A, et en transcorticale en B.

au cortex est obtenue en établissant une différence de potentiel de l'ordre de 100 mV, entre une électrode située à la surface de l'écorce cérébrale, en regard des électrodes d'enregistrement, et une électrode diffuse située à distance de l'encéphale.

La présente étude a été effectuée sur le gyrus suprasylvien de chats initialement anesthésiés à l'éther, secondairement immobilisés sous flaxédil; la préparation est maintenue sous ce curarisant, les régions de fixation de l'animal étant infiltrées à la procaïne.

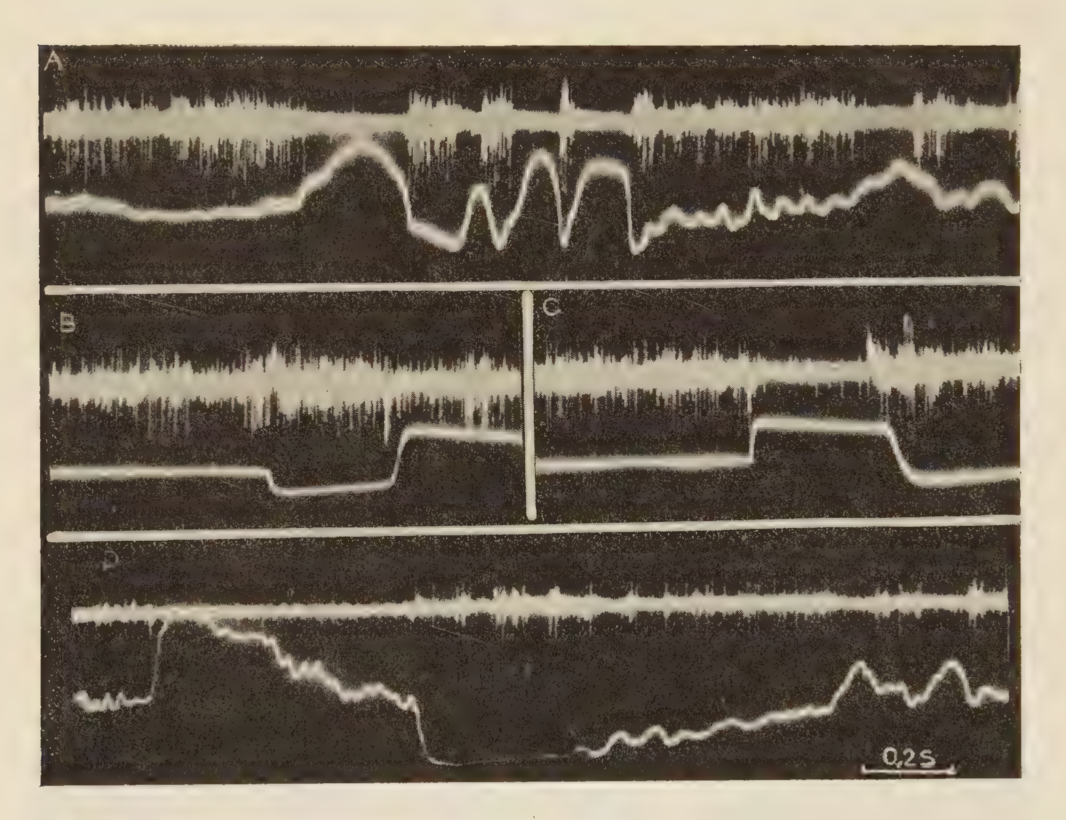


Fig. 2. — Relation des décharges cellulaires et des ondes cérébrales (A). Effets d'une polarisation de 200 mV appliquée à la surface du cortex : positive (B), négative (C). Effet d'une polarisation négative de 100 mV (D). Les ondes cérébrales et la polarisation sont recueillies en dérivation transcorticale, sur la trace inférieure de chaque enregistrement.

La relation entre les ondes cérébrales et les décharges unitaires des neurones peut être schématisée de la manière suivante : les ondes dont la positivité se situe en surface et la négativité vers 500 à 800 μ, s'accompagnent d'une augmentation des décharges unitaires (*fig.* 1 B), tandis qu'une diminution de ces décharges est liée aux ondes dont la négativité est située en surface et la positivité en profondeur (*fig.* 2 A). La relation exprimée ci-dessus est d'autant plus nette que l'amplitude des ondes cérébrales est plus grande. Elle vaut pour les neurones détectés dans les couches superficielle et moyenne de l'écorce cérébrale, étant moins constante pour ceux

situés au-dessous de 1200 à 1400 μ. Cette relation disparaît souvent lorsqu'on remplace la détection transcorticale bipolaire par une dérivation monopolaire (*fig.* 1 A).

Les effets de la polarisation de l'écorce cérébrale vont dans le même sens que ceux obtenus lors de l'activité spontanée (*fig.* 2). Lorsqu'on polarise positivement la surface corticale sus-jacente aux électrodes d'enregistrement, on constate une augmentation de l'activité unitaire (*fig.* 2 B); lors de la polarisation négative, un phénomène inverse se produit (*fig.* 2 C). Le niveau efficace de la polarisation est relativement modéré : en effet, la différence de potentiel qui apparaît dans ces conditions entre les électrodes d'enregistrement, n'est que de deux à trois fois supérieure à celle des grandes ondes spontanées. (*fig.* 2 D).

Les faits qui viennent d'être présentés établissent avec une très grande netteté la relation entre le sens et l'amplitude des dipôles corticaux d'une part, et d'autre part, les décharges neuroniques. Leur caractère probant tient à l'utilisation d'électrodes intracorticales multiples (Calvet et Scherrer, 1961), les dérivations monopolaires étant souvent trompeuses (*fig.* 1 A).

A partir de ces résultats, il paraît possible d'admettre que la plupart des décharges neuroniques sont liées à la présence d'un dipôle cortical positif en surface et négatif à une profondeur de 500 à 800 μ; ce dipôle peut être dû, soit à une activité cérébrale propre, soit à un courant d'origine extérieure. Cette dernière constatation pourrait impliquer, dans certains cas du moins, que l'onde cérébrale, compte tenu notamment d'arguments d'ordre chronologique, détermine la décharge unitaire.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) C. L. Li et H. H. Jasper, *J. Physiol.* (*London*), 121, 1953, p. 117-140.
(2) J. Calma et A. Arduini, *J. Neurophysiol.*, 17, 1954, p. 321-335.
(3) W. A. Spencer et J. M. Brookhart, *J. Neurophysiol.*, 24, 1961, p. 50-65.
(4) J. Calvet et J. Scherrer, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961 (sous presse).

(*Chaire de Physiologie de la Faculté de Médecine de Paris*
et *Centre de Recherches neurophysiologiques de l'Association Claude-Bernard*
et de l'Institut National d'Hygiène, Hôpital de la Salpêtrière.)

CYTOPHYSIOLOGIE. — *Rôle possible de l'hémoglobine accompagnant le noyau des érythroblastes dans l'origine de la stercobiline éliminée précocement.* Note (*) de M. **Marcel Bessis**, Mme **Janine Breton-Gorius** et M. **Jean-Paul Thiery**, présentée par M. Albert Policard.

Une partie de la stercobiline éliminée précocement provient probablement de l'hémoglobine entourant le noyau expulsé par le réticulocyte.

On sait que les études de London et coll. (9) ont montré qu'après injections de substances considérées comme des précurseurs de l'hémoglobine (marquées par ^{14}C et ^{15}N), on retrouvait celles-ci dans les globules rouges pendant une période correspondant à la durée de vie de ces cellules. Toutefois, une partie des corps marqués (11 % environ chez l'Homme normal) se retrouvait dans les trois premiers jours dans la stercobiline fécale. Pour expliquer cette sécrétion précoce des substances injectées, on a invoqué plusieurs hypothèses [London et coll. (9), (10)] :

1° L'existence d'érythrocytes détruits avant, ou juste après, leur entrée en circulation (**).

2° Le catabolisme de la myoglobine, des catalases, des peroxydases, des cytochromes, etc.

3° L'existence d'hème non utilisé pour l'hémoglobino-formation.

4° L'éventualité de la synthèse directe de pigment biliaire, sans passer par la dégradation du cycle prophyrinique.

Nous pensons qu'une partie de cette stercobiline éliminée précocement peut avoir comme origine l'hémoglobine expulsée avec le noyau, lors de la formation du réticulocyte. Cette hypothèse se fonde sur les faits suivants :

1° Presque tous les auteurs admettent depuis les travaux de Jolly [*cf.* Jolly (5)] que chez les Mammifères et, en particulier, chez l'Homme, la formation du réticulocyte a lieu, en règle générale, par l'expulsion du noyau de l'érythroblaste. Elle peut être précédée ou non de fragmentation du noyau, mais la dissolution simple de la chromatine sans expulsion, si elle existe, est un phénomène rare. L'enregistrement microcinématographique en accéléré a confirmé ces données et elle a permis de connaître tous les stades du processus de l'expulsion [*cf.* Bessis (1)].

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Vue générale de l'expulsion du noyau d'un érythroblaste (infection chronique). *Au centre* on remarque un noyau d'érythroblaste où les mottes de chromatine sont encore identifiables. Une mince couche de cytoplasme hémoglobinisé entoure le noyau qui est en train d'être phagocyté par une cellule réticulaire dont on voit une partie du cytoplasme. A côté du noyau se trouve un réticulocyte présentant quelques mitochondries. *En haut*, un érythroblaste (22.400 ×).

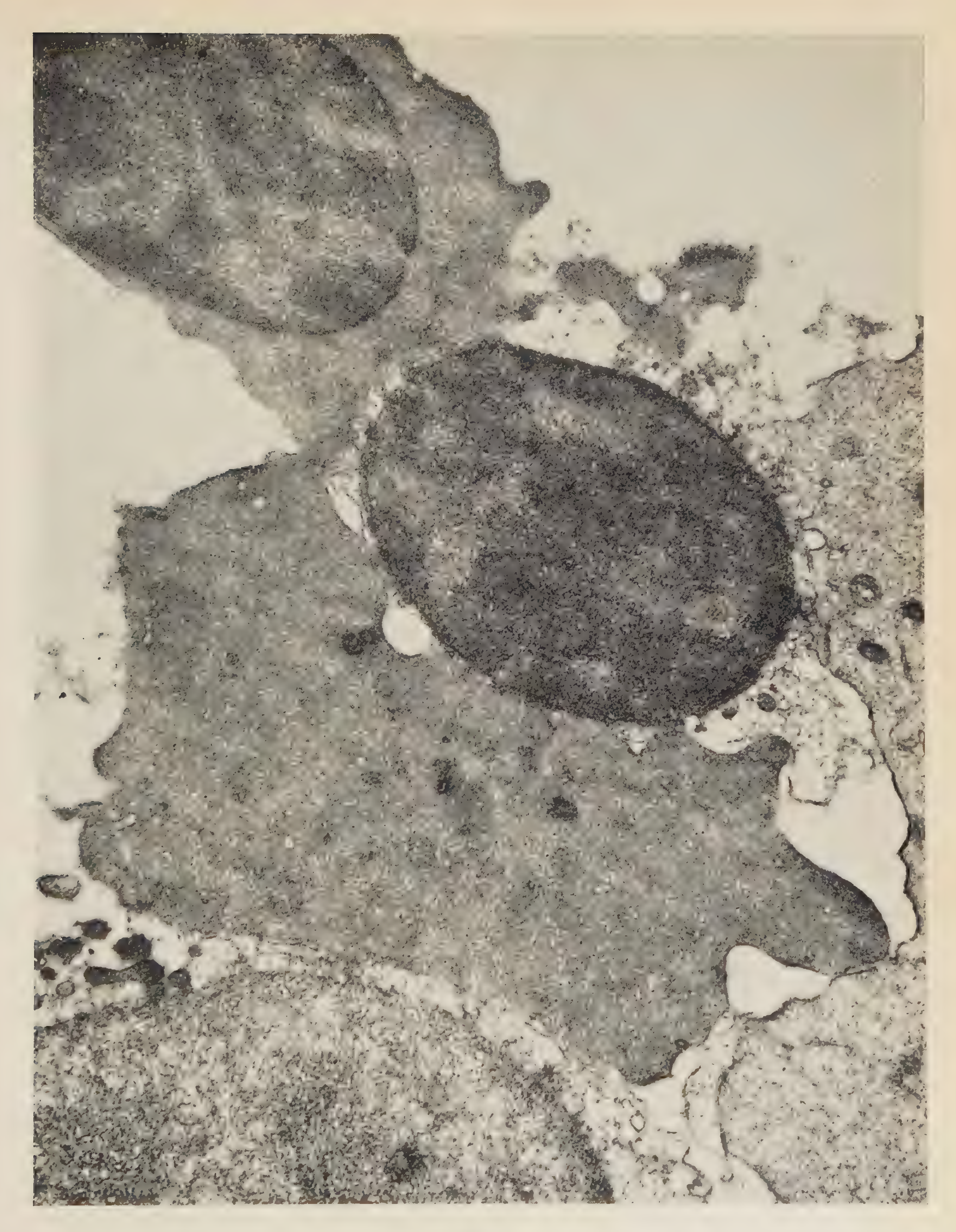


Fig. 1.

Fig. 2

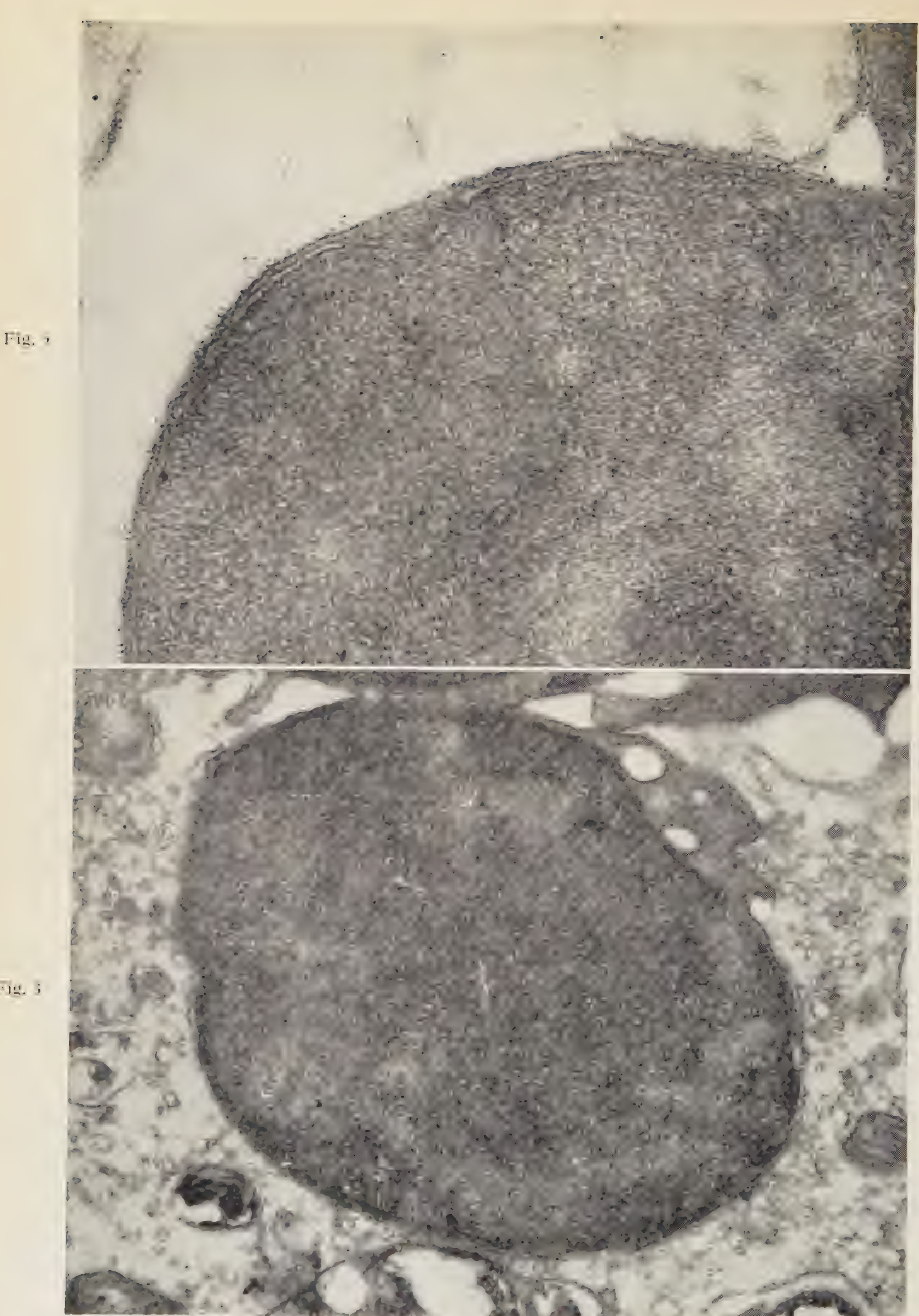


Fig. 3

Fig. 2. — Noyau d'érythroblaste expulsé (anémie hémolytique). On voit ici une partie du noyau. On distingue très bien la double membrane nucléaire qui s'incurve *en haut*, au niveau de la zone de Golgi. A la membrane cytoplasmique sont attachées des molécules de ferritine (97.500 ×).

Fig. 3. — Noyau d'érythroblaste expulsé et phagocyté par une cellule réticulaire. On distingue dans le cytoplasme de celle-ci d'autres restes de phagocytose. Le noyau est entouré de sa double membrane. La couche de cytoplasme est mince sauf *en haut, à droite*, où elle s'élargit et montre trois vacuoles. Elles proviennent probablement de la cavulation de mitochondries (30.850 ×).

2° Les examens faits au microscope électronique ont montré que le noyau de l'érythroblaste expulsé entraînait avec lui une très mince partie du cytoplasme hémoglobinisé. Cette observation a déjà été faite il y a un an environ, par O. P. Jones [7] qui faisait remarquer que les noyaux expulsés étaient parfois « propres », parfois entourés de restes de cytoplasme pouvant contenir des mitochondries. Nos observations confirment pleinement et précisent celles de O. P. Jones : qu'on voie ce noyau près de se séparer, ou séparé du réticulocyte, ou que le noyau expulsé soit déjà à l'intérieur de la cellule réticulaire qui vient de la phagocyter, on observe un anneau de cytoplasme dans plus de 90 % des cas (*fig.* 1 et 2).

Dans ces noyaux expulsés, on peut presque toujours distinguer la double membrane limitant le noyau et autour d'elle une bande assez mince de cytoplasme hémoglobinisé. Cette bande a une épaisseur minimale de 500 Å. Dans certaines coupes de noyaux expulsés, on voit même toute la zone de Golgi, située dans une indentation du noyau. A ce niveau, le territoire hémoglobinisé a, dans les coupes sagittales, un diamètre d'environ 5 000 Å.

Les mitochondries qui sont entraînées dans la bande de cytoplasme sont plus ou moins cavulées, souvent même réduites à des vacuoles, où l'on ne distingue pas de restes de crêtes.

En faisant les rapports de la surface occupée par le cytoplasme hémoglobinisé périnucléaire sur celle de la surface totale du cytoplasme du réticulocyte, on peut évaluer d'une manière grossière la quantité d'hémoglobine ainsi expulsée et phagocytée précocement dans la moelle osseuse. Elle est d'environ 5 à 10 % de celle contenue dans le réticulocyte. Toutefois, cette évaluation quantitative est très aléatoire, étant faite sur des coupes et sans caractérisation chimique de l'hémoglobine.

Peut-être pourra-t-on avancer dans ces recherches par des études isotopiques chez les oiseaux, où le noyau des érythroblastes n'est pas expulsé.

3° La question du contenu en hémoglobine du noyau lui-même a fait l'objet d'un certain nombre de travaux [*cf.* Carvalho [2]]. Nous avons repris ces observations, mais, malgré une étude attentive et des photographies en série dans la bande de Soret, nous n'avons pas pu mettre en évidence d'hémoglobine à l'intérieur du noyau lui-même, qu'il soit expulsé, ou qu'il se trouve encore dans l'érythroblaste. S'il en existe, ce serait en très faible concentration par rapport à celle contenue dans le cytoplasme de l'érythroblaste acidophile.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) M. Bessis, *Traité de Cytologie sanguine*, 1 vol., Masson et Cie, Paris, 1954.

(2) S. Carvalho, *Acta hæmat.*, 9, 1953, p. 220.

(3) J. C. Dreyfus, Schapira et J. Kruh, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 782.

(4) C. A. Finch, D. H. Coleman, A. G. Motulsky, D. M. Dohonue et R. H. Reiff, *Blood*, 9, 1956, p. 807.

(5) J. Jolly, *Traité technique d'Hématologie*, 2 vol., Maloine, Paris, 1923.

(6) O. P. Jones, *VIIe Congrès de la Société Européenne d'Hématologie*, Londres, 1959.

(7) O. P. Jones, *Anat. Rec.*, 133, 1959, p. 294.

(8) L. G. Lajtha et R. Olivier, in *Hæmopoiesis*, 1 vol., Churchill, Londres, 1960.

(9) I. M. London, R. West, D. Shemin et D. Rittenberg, *J. biol. Chem.*, 184, 1950, p. 351.

(10) I. M. London et R. West, *J. biol. Chem.*, 184, 1950, p. 359.

(**) Nous ne parlons pas ici des cas pathologiques dans lesquels ce catabolisme précoce est très augmenté et généralement attribué « à une érythropoïèse inefficace » [London et coll. (10), Finch et coll. (4)].

Il semble que l'existence d'une érythropoïèse inefficace soit souvent admise, même chez l'Homme normal. Lajtha et coll. (8) en tiennent compte dans leur modèle d'érythropoïèse.

(*Centre National de Transfusion sanguine,*
École pratique des Hautes Études et *Institut d'Hygiène, Paris.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Les modifications hypophysaires chez la Tortue terrestre* (Testudo mauritanica *Dumer*) *au cours du cycle génital.* Note (*) de MM. **Marc Herlant** et **Georges Grignon**, présentée par M. Robert Courrier.

Étude des modifications manifestées par les cellules gonadotropes de l'hypophyse au cours du cycle sexuel chez *Testudo mauritanica*. Les phénomènes observés permettent de conclure que chez les Reptiles, les cellules β secrètent FSH et les cellules γ, LH.

Comme l'ont déja souligné différents auteurs ([1]) à ([4]), le testicule des Chéloniens des régions tempérées manifeste au cours du cycle annuel, une dissociation diastémo-spermatique très accusée. Suivant ces auteurs, la spermiogénèse atteint son apogée en été et en automne, tandis que le tissu interstitiel présente son plus grand développement au printemps à un moment où la lignée séminale est encore au repos. D'autre part, il a été signalé que chez certains Chéloniens, la déhiscence ovulaire était suivie de la formation de corps jaunes ([5]), ([6]).

Ces phénomènes n'avaient toutefois pas été mis en évidence chez les Tortues terrestres. Leur confirmation chez de telles espèces présentait pour nous un grand intérêt car, au cours de recherches antérieures, nous avions identifié les différentes catégories cellulaires présentes dans l'antéhypophyse de *Testudo mauritanica* ([7]). Il convenait donc de vérifier si le lobe antérieur de l'hypophyse montrait des modifications concordant avec un tel comportement génital.

Notre étude a porté sur plus de 50 tortues mâles et femelles sacrifiées à différentes périodes de l'année. Nous avons prélevé l'hypophyse et le tractus génital de chacun de ces animaux et nous les avons fixés avec le mélange de Bouin-Hollande sublimé. Le tractus génital a été coloré par la méthode trichromique de Masson. L'hypophyse a été traitée par toutes les méthodes trichromiques et histochimiques qui nous avaient permis précédemment d'identifier les différentes formes cellulaires caractérisant l'antéhypophyse de *Testudo mauritanica*, c'est-à-dire, la méthode d'Heidenhain, celle de Cleveland-Wolfe, le PAS-orange G, l'aldéhyde-fuchsine et le bleu alcian après oxydation au permanganate sulfurique. La méthode tétrachrome au bleu d'alizarine acide mise au point par l'un de nous ([8]), nous a donné des résultats particulièrement favorables.

Rappelons que nous avons retrouvé dans l'antéhypophyse de *Testudo mauritanica* les cinq catégories d'éléments chromophiles décrites chez les Mammifères, c'est-à-dire, les trois formes glycoprotidiques, β, γ et δ et les deux formes protidiques, α et ε. Rappelons également que les cellules β se vacuolisent à la suite de la castration comme chez les Mammifères.

Résultats. — Au cours du cycle annuel, l'évolution de la spermatogenèse et celle du tissu interstitiel montrent effectivement la même dissociation que celle qui avait été précédemment décrite chez d'autres Chéloniens. En mai, les tubes séminaux ont un aspect plein, la spermatogenèse est arrêtée au stade de spermatocytes de premier ordre. Les premiers amas de spermies font leur apparition en juin mais ce n'est qu'à partir du mois d'août que la spermiogenèse devient très active, elle se poursuit pendant l'automne et le début de l'hiver et ce n'est qu'en février que les tubes se vident complètement de leurs spermatozoïdes. Dès l'automne ces derniers s'accumulent au niveau de l'épididyme, ils y demeureront jusqu'à l'été suivant. L'interstitielle suit un cycle nettement distinct. Son développement atteint son apogée au moment du réveil printanier lorsque les tubes séminaux sont au repos, son involution débute à la fin du mois de mai, elle s'accentue bientôt et les cellules diastématiques présentent un aspect conjonctif au moment où les tubes sont en pleine activité spermiogénétique.

Cette dissociation des activités exocrine et endocrine du testicule semble bien traduire des stimulations hypophysaires distinctes. Les modifications manifestées corrélativement par les cellules β et γ confirment entièrement cette hypothèse. Au printemps, les cellules β, auxquelles on attribue la sécrétion de l'hormone de stimulation folliculaire chez les Mammifères, offrent une image de repos manifeste, elles sont petites condensées et très chromophiles. Par contre, c'est à ce moment que les cellules γ atteignent leur plus grand développement, de plus, leur polarité vis-à-vis des sinusoïdes devient frappante, elles forment le long des vaisseaux, un revêtement palissadique continu. Enfin, elles montrent des images de dégranulation qui traduisent leur activité sécrétrice. Or, on sait que chez les Mammifères, les cellules γ sécrètent l'hormone de lutéinisation qui, chez le mâle, contrôle l'activité endocrine du testicule. En automne, ce sont au contraire, les cellules β qui entrent en activité, elles s'hypertrophient, poussent des pseudopodes vers les sinusoïdes et par suite d'une dégranulation intense, deviennent très peu chromophiles, tandis que les cellules γ diminuent de taille, perdent leur contact avec les sinusoïdes et présentent l'aspect d'éléments au repos.

Chez la femelle, la ponte a lieu vers la fin juin mais la déhiscence ovulaire est plus précoce et les œufs achèvent leur maturation dans l'oviducte. Simultanément, les follicules déshabités se transforment en ébauches de formations lutéiniques qui peuvent persister dans l'ovaire jusqu'après la ponte.

Les modifications dont l'hypophyse est le siège à ce moment sont moins tranchées que chez le mâle car au moment du réveil printanier chez la femelle, toutes les cellules chromophiles de l'antéhypophyse manifestent des signes d'activité sécrétrice. Cependant, on observe très nettement que l'hypertrophie et la dégranulation des cellules β précèdent la phase d'activité sécrétrice des cellules γ. Les cellules β deviennent fonctionnelles dès le

moment où les follicules ovariques entrent en croissance. Les cellules γ s'hypertrophient et prennent une disposition palissadique le long des sinusoïdes durant la période qui sépare la déhiscence ovulaire de la ponte, c'est-à-dire au moment où s'édifient dans l'ovaire des ébauches de corps jaunes. C'est à ce moment que les cellules γ atteignent leur plus grand développement et qu'elles sont le siège de phénomènes de dégranulation plus accusés encore que chez les mâles sacrifiés en mai.

Les modifications manifestées par les cellules gonadotropes de l'antéhypophyse au cours de la phase d'activité sexuelle chez *Testudo mauritanica* semblent donc bien démontrer que chez les Reptiles également, les cellules β sécrètent une hormone dont les effets sont comparables à ceux du facteur de stimulation folliculaire tandis que les cellules γ président à la sécrétion d'une hormone qui chez le mâle, contrôle l'activité endocrine du testicule et qui, chez la femelle exerce des effets lutéinisants.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) P. L. Risley, *J. Morph.*, 63, 1938, p. 301.
(2) I. Hansen, *Anat. Rec.*, 72, 1938, p. 121.
(3) P. D. Atland, *Anat. Rec.*, 74, 1939, p. 109.
(4) Ch. Combescot, *Bull. Hist. Nat. Afrique du Nord.*, 45, 1954, p. 366.
(5) H. Rahn, *Anat. Rec.*, 72, 1938, p. 55.
(6) P. D. Atland, *J. Morph.*, 89, 1951, p. 599.
(7) G. Grignon et M. Herlant, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2032.
(8) M. Herlant, *Bull. Microsc. appl.*, 10, 1960, p. 37.

(*Laboratoire d'Histologie, Université de Bruxelles, 97, rue aux Laines, Bruxelles.*)

BIOLOGIE. — *Nouvelles recherches sur l'ovoimplantation.*
Note (*) de M. **Alexandre Psychoyos**, présentée par M. Robert Courrier.

Le retard de la nidation chez la Ratte peut être obtenu expérimentalement par la castration de l'animal au 4e jour de la gestation (1). Dans ce cas, les œufs ne s'implantent que lorsque les conditions hormonales nécessaires sont réalisées. Selon les renseignements obtenus sur ce matériel, l'intervention de l'œstrogène est indispensable à la réalisation de l'ovoimplantation (2).

C'est à cette même conclusion qu'aboutissent les résultats des quelques expériences que nous avons effectuées par la méthode du transfert d'utérus à utérus.

Nous avons utilisé comme donneurs des animaux en gestation normale, des animaux castrés au 4e jour de la gestation et des animaux castrés au 4e jour et traités depuis par 5 mg de progestérone par jour.

Dans les conditions de nos expériences, lorsque les œufs sont prélevés au matin du 5e jour de la gestation, soit 96 h après la détection des spermatozoïdes, ils possèdent encore leur zone pellucide. Par contre, tous les blastocystes prélevés quelques heures plus tard sont démunis de cette zone.

Au matin du 6e jour, les blastocytes des animaux en gestation normale, tout en étant libres, présentent la forme allongée typique du stade prénidatoire, tandis que ceux des animaux castrés gardent leur aspect kystique.

Les blastocystes prélevés 5 à 16 jours après la castration se présentent sous la forme des kystes ovoïdes avec une large cavité délimitée par de nombreuses cellules trophoblastiques disposées en couche unicellulaire à la périphérie (voir photos).

Vingt-cinq rattes vierges, de 160 ± 20 g ont été castrées et traitées, 15 jours au moins après la castration, par 5 mg de progestérone par jour. Vers le 7e jour de ce traitement ces animaux ont servi comme hôtes. Les blastocystes, 3 à 5 par animal dans une goutte de Thyrode, ont été introduits dans l'utérus, à l'aide d'une pipette effilée, après extériorisation de l'une des cornes utérines par voie dorsolatérale. L'apport progestéronique a été continué à la dose de 5 ou de 10 mg par jour.

Les résultats obtenus sont les suivants :

1° 36 blastocystes prélevés au 5e ou 6e jour d'une gestation normale (test au bleu de Geigy positif) (2), déposés dans l'utérus des hôtes n'ont pas pu se nider avec le seul traitement progestéronique. Leur nidation a été effectuée dans 80 % des cas, 48 h après l'injection de 0,5 μg de 17-*b*-œstradiol, indépendemment du temps durant lequel ils sont restés à l'état libre (2 à 12 jours);

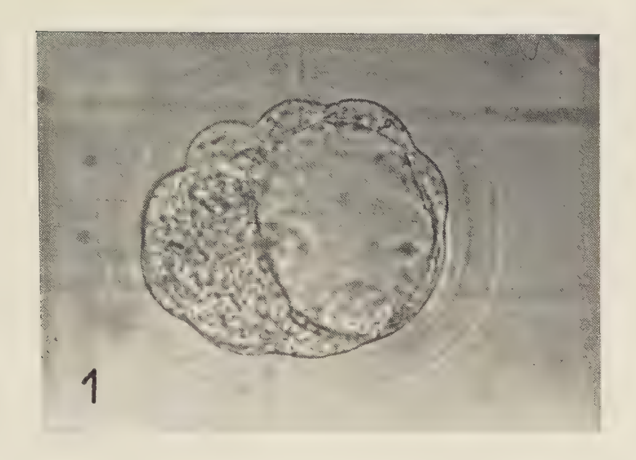


Fig. 1. — Blastocyste prélevé le matin du 5e jour.
Gestation normale.

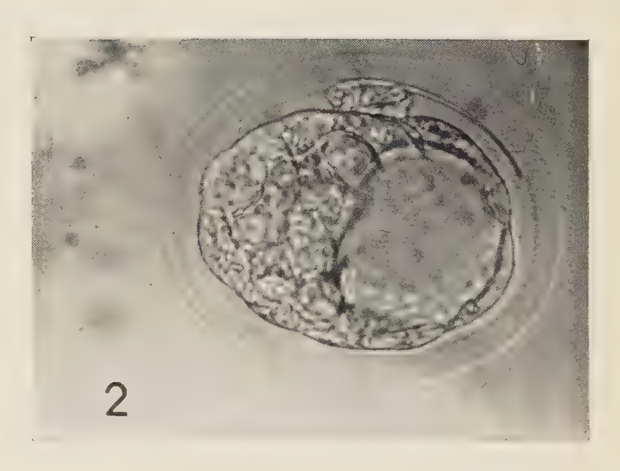


Fig. 2. — Matin du 5e jour.
Castration le 4e jour.

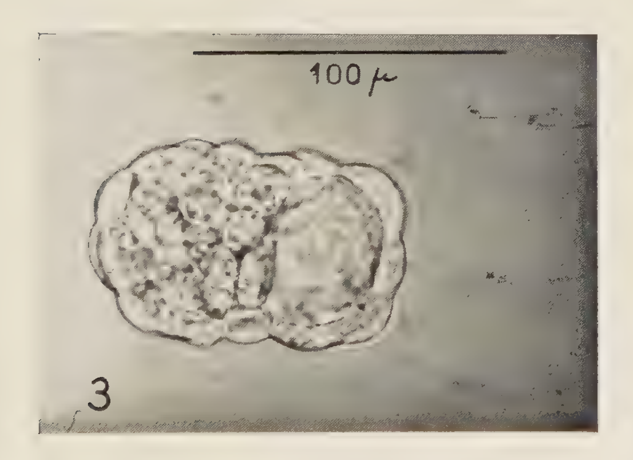


Fig. 3. — Soir du 5e jour.
Gestation normale.

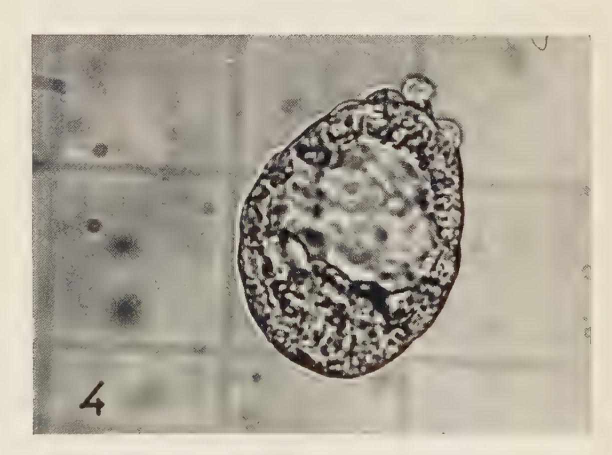


Fig. 4. — Matin du 6e jour.
Castration le 4e jour.



Fig. 5. — Matin du 6ᵉ jour.
Gestation normale.

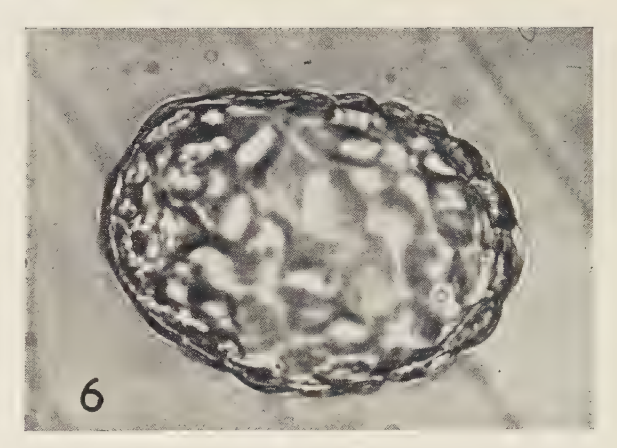


Fig. 6. — Blastocyste à l'état libre le 9ᵉ jour.
Castration le 4ᵉ jour.

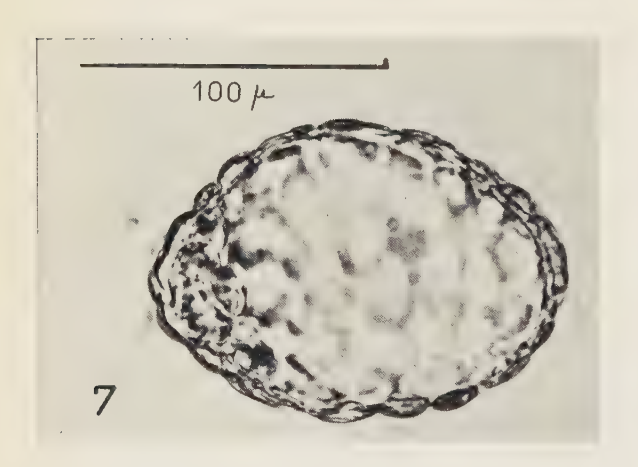


Fig. 7. — Blastocyste le 9ᵉ jour de la gestation.
Castration le 4ᵉ jour, 5 mg
de progestérone par jour.

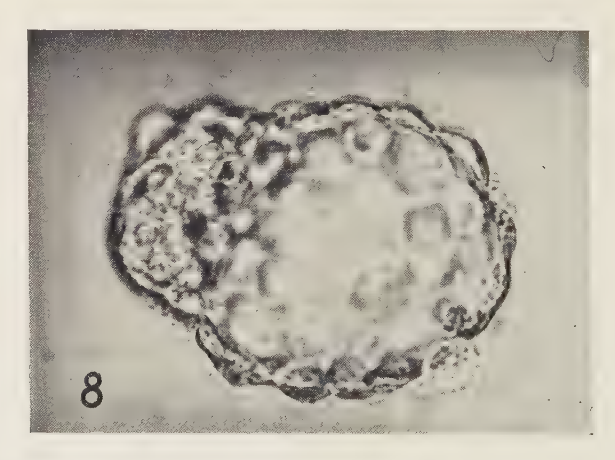


Fig. 8. — Blastocyste à l'état libre
le 20ᵉ jour de la gestation.
Castration le 4ᵉ jour, 5 mg de progestérone par jour.

2° 19 blastocystes provenants des animaux castrés au 4e jour de la gestation, prélevés de 2 à 5 jours après la castration et déposés dans l'utérus des hôtes n'ont pas pu se nider qu'après une injection d'œstradiol (0,5 μg) associée au traitement progestéronique;

3° 43 blastocystes, prélevés chez des animaux castrés au 4e jour de la gestation et traités depuis par 5 mg de progestérone par jour, recueillis 2 à 16 jours après la castration sont restés à l'état libre dans l'utérus des hôtes jusqu'à l'injection de 0,5 μg d'œstradiol.

On sait que l'endomètre des animaux castrés traités par la seule progestérone est peu sensible aux *stimuli* faibles (3), (4). C'est sur la sensibilité utérine que l'œstrogène doit surtout agir au cours de l'ovoimplantation. Sans exclure une action concomitante directe sur le blastocyste (5), on remarquera que les blastocystes prélevés au 6e jour d'une gestation normale ne s'implantent pas au contact d'un endomètre peu sensible. Ces blastocystes évolués devraient avoir déjà subi l'influence de la décharge œstrogénique supposée entre le 4e et le 5e jour de la gestation.

Il ressort de nos expériences que, quel que soit l'état physiologique des donneurs, l'âge des blastocystes ou le temps durant lequel ces derniers restent de nouveau à l'état libre, la nidation se réalise chez l'hôte seulement dans le cas où une faible dose d'œstrogène s'associe au traitement progestéronique.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) R. Caniveng, M. Laffargue et G. Mayer, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 2208.
(2) A. Psychoyos, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3073.
(3) R. Courrier et A. Psychoyos, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2486.
(4) A. Psychoyos, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1515.
(5) T. H. Johnson et M. C. Shelesnyak, *J. Endocrinol.*, 17, 1958, p. 21.

(*Laboratoire de Morphologie Expérimentale et Endocrinologie, Collège de France.*)

BIOLOGIE. — *Étude expérimentale des relations intra-hypophysaires de nature nerveuse et vasculaire chez le Protoptère.* Note (*) de M. **René Godet**, présentée par M. Robert Courrier.

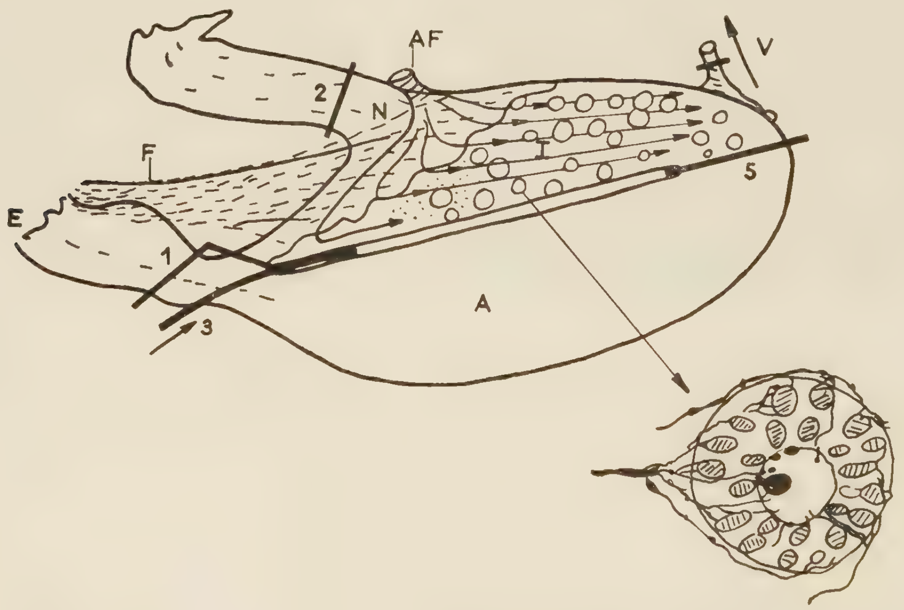
Chez les Protoptères que nous avons étudiés, l'hypophyse est constituée par les trois portions habituellement décrites chez les vertébrés supérieurs : neurhypophyse, portion intermédiaire, lobe antérieur ou principal. L'homologation a des structures connues chez les poissons téléostéens [1] complique le problème et ne se justifie aucunement.

De même la distinction d'une *pars tuberalis* [2] distincte du lobe antérieur correspond plutôt à une différenciation saisonnière en rapport avec le milieu qu'à une formation originale.

Des observations *in vivo* nous avaient permis de définir une vascularisation générale, mais nous nous devions d'apporter des preuves expérimentales, en nous limitant ici aux relations de la neurhypophyse avec la portion intermédiaire dans les domaines nerveux et vasculaires.

Techniques. — Nous avons réalisé un isolement plus ou moins complet de la région postérieure à la fente hypophysaire par des sections, des pincements, des ablations, et enfin l'introduction de plaques minces de polyéthylène selon la figure.

L'encéphale est après une semaine de vie, débité en coupes et traité par le réactif de Gomori ou la fuchsine paraldéhyde selon Gabe.



Coupe sagittale schématique de la région hypophysaire chez le Protoptère montrant la circulation et en bas l'innervation d'un follicule de la portion intermédiaire examinée après enlèvement de la région antérieure (A).

AF, artère afférente; E, éminence médiane; F, faisceau oblique optico-hypophysaire; N, neurhypophyse; V, veine efférente.

Au point de vue nerveux. — Nous avons suivi le faisceau optico-hypophysaire et montré qu'il abandonne l'éminence médiane très tôt pour se partager en deux faisceaux obliques parcourant latéralement la tige pituitaire avant d'aborder le pied de la neurhypophyse. Toutefois quelques éléments continuent en position médiane.

Les preuves sont apportées par la section 1 qui n'empêche pas le dépôt de neurosécrétion de gagner la neuhypophyse, et par le basculement en avant de l'hypophyse faisant une rupture en 2 et aboutissant au même résultat.

Ces expériences ont été complétées par l'introduction de lame de polyéthylène en 3.

A partir de la neurhypophyse, des fibres gagnent la région intermédiaire y formant un réseau complexe. Ceci est mis en évidence par l'ablation de la région antérieure créant une hypertrophie de la portion en place et une abondance de *neurosécrétions* colorables, soulignant admirablement le réseau de fibres sans faire appel aux imprégnations métalliques classiques.

Les fibres nerveuses pénètrent dans l'hypophyse intermédiaire, dans des interstices des follicules où elles forment un réseau abondant, dans les follicules même où elles paraissent optiquement formées de corbeilles périnucléaires. Tandis que d'autres fibres arrivent dans la cavité folliculaire où se trouvent des amas de neurosécrétions orientés permettant de définir une direction et un gradient de dépôt.

Au point de vue vasculaire. — Le pincement (4) ou la section complète du vaisseau, l'ablation de la partie antérieure (1-5), l'isolement de la région antérieure par lame de polyéthylène (3) permettent de définir une unité vasculaire de la région postérieure à la fente, le sang arrivant à la base de la neurhypophyse forme une patte d'oie et circule selon les flèches du schéma traversant entièrement la région intermédiaire avant de se rendre dans la veine efférente.

L'une des expériences les plus intéressantes a correspondu à une lésion de la veine efférente ayant déterminé l'hypertrophie vasculaire post-hypophysaire et le lessivage des neurosécrétions; celles-ci forment alors des dépôts *punctiformes* jalonnant un tracé conduisant de la neurhypophyse à la veine efférente en passant *par la région intermédiaire.*

En conclusion. — Chez le Protoptère, la région intermédiaire de l'hypophyse est complètement innervée à partir de la base neurhypophysaire.

Le sang de l'artère efférente au pied de la région postérieure traverse successivement la neurhypophyse et la portion intermédiaire pour rejoindre la veine efférente. Il y a autonomie vasculo-nerveuse de la région postérieure à la fente hypophysaire.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) A. B. Dawson, *Biol. Bull.*, woods hole 78, 1940, p. 275-282.

(2) K. C. Wingstrand, *Vidensk. Medol fra Dansk naturh. Foren*, Copenhague, 118, 1956, p. 193-210.

(*Chaire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Dakar.*)

BIOLOGIE. — *Mise en évidence d'une influence parentale non génétique dans le déterminisme de la coloration chez le Phasme* Carausius morosus. Note (*) de Mme **Marie Raabe**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Il existe chez le Phasme une prédétermination maternelle de la coloration, qui peut se manifester à l'encontre de conditions de milieu et qui dépend des conditions de vie de la mère.

On sait que les Phasmides, et notamment *Carausius morosus*, existent sous une gamme assez étendue de colorations qui représentent souvent une bonne harmonisation de la couleur de l'Insecte à celle de son habitat. Mac Bride et Jackson [1] ont montré qu'il ne s'agit pas de caractères génétiques. Cependant j'ai observé fréquemment dans des élevages réalisés dans des conditions variées que l'adaptation des animaux à leur ambiance n'était pas absolument uniforme et qu'il y avait toujours un certain pourcentage d'individus qui semblaient présenter une difficulté à se mettre en harmonie avec le milieu, quel qu'il soit. Souvent assez prononcées chez les jeunes larves, ces dysharmonies de pigmentation s'atténuaient progressivement au cours de la croissance, et d'autant plus que les conditions de milieu présentaient un caractère impérieux.

Cette observation m'a incitée à rechercher si les conditions du développement embryonnaire, ou les conditions de vie parentale ne seraient pas à la base de ces différences. Les conditions ambiantes s'exerçant sur les œufs au cours de l'embryogenèse ne semblent guère avoir d'effet sur l'orientation future des larves; par contre, une influence maternelle importante a pu être mise en évidence.

Évolution comparée de la descendance de femelles vertes et de femelles noires dans des conditions favorisant fortement la genèse des pigments noirs :

Dans cette expérience la totalité du développement embryonnaire et larvaire des enfants issus de parents verts et noirs s'est déroulée dans les mêmes conditions de température et d'éclairement (25° et obscurité). Il s'agit de deux populations assez importantes comportant chacune 200 à 300 individus, éclos durant octobre et novembre 1960. A partir de ce moment la totalité des animaux des deux populations a été examinée périodiquement afin de déceler d'éventuelles différences dans le comportement chromatique.

On sait que la livrée de *Carausius* résulte de la présence en quantité variable de pigments noirs, jaune-rouge et vert. Les livrées fortement contrastées, noire, beige et verte correspondent respectivement à la présence presque exclusive de l'un des trois pigments; mais de nombreuses combinaisons de pigments peuvent exister d'où résultent par exemple les livrées beige-grise, gris-verte, brun-verte, vert-jaune. Les conditions maternelles de l'expérience conduisent à l'obtention, dans des proportions non négligeables, de ces catégories intermédiaires qui ont été rassemblées en groupes pour simplifier l'énoncé des résultats. Le groupe noir comporte des animaux noirs ou beige-gris; le groupe vert, les animaux vert pur et ceux comportant une quantité importante de pigment vert; le groupe intermédiaire, les Insectes associant des quantités importantes de pigment sombre et des quantités faibles ou très faibles de pigment vert.

Dans les conditions de température et d'éclairement de l'expérience, ce sont les animaux gris-noir qui représentent l'adaptation au milieu;

on observe cependant la présence d'animaux de livrées très différentes et l'on ne peut que les considérer comme plus ou moins réfractaires à l'harmonisation.

Dès le début de l'expérience, bien que tous les animaux aient à la naissance la même livrée grossièrement brune et que l'examen du vitellus n'ait pas décelé de différences entre les individus, on peut observer des divergences dans l'orientation de la couleur des larves. Celles-ci s'observent déjà à la fin du premier stade, certains Insectes prenant une coloration verte ou verdâtre alors que les autres s'orientent vers le brun foncé et le gris. Elles vont en s'accentuant au cours des stades suivants et présentent une ampleur bien différente dans les deux populations.

Dans la population issue de mères vertes la tendance au vert qui se manifeste au stade 2 chez 24 % des individus, s'amplifie pour atteindre son maximum aux stades 3 et 4 où plus de la moitié des animaux appartient au groupe vert, alors que chez les enfants de mères noires c'est seulement un animal sur dix qui manifeste une tendance au verdissement.

Évolution de la coloration des deux populations au cours des stades successifs.

	Parents verts.			Parents noirs.		
Couleur des descendants.....	Groupe noir.	Intermé-diaire.	Groupe vert.	Groupe noir.	Intermé-diaire.	Groupe noir.
Stade 2	56%	20%	24%	77%	8%	15%
» 3	44	5	51	68	11	21
» 4	37	–	63	86	3	11
» 5	59	5	36	90	7	3
» 6	69	11	20	98	–	2
» 7 = imago	83	7	10	99	–	1

Si l'on compare les pourcentages d'animaux vert pur la divergence entre les deux populations est encore plus nette. On obtient au quatrième stade, 57 % chez les enfants de verts contre 3 % chez les enfants de noirs.

L'apparition d'individus jaunes ou beiges est très rare, et ce qu'on peut appeler la tendance innée de certains animaux apparaît ici comme une tendance à la formation de pigment vert. Elle ne se manifeste pas chez tous les individus mais seulement chez certains d'entre eux et existe dans une certaine mesure même chez les enfants de noirs, mais elle est nettement plus marquée chez les enfants de parents verts.

En même temps que s'épanouit la tendance au vert, se développe l'influence opposée du milieu qui induit la formation de plus en plus importante de pigments noirs et transforme progressivement les animaux verts en intermédiaires vert-gris puis enfin en gris, en harmonie avec les conditions ambiantes. Ainsi on aboutit finalement aux nombres de 83 % d'animaux adaptés chez les enfants de verts et 99 % pour les enfants de noirs.

On peut dire en conclusion, que la jeune larve à sa naissance, porte une prédétermination parentale, non génétique, dépendant des conditions de vie de sa mère, qui interfère au cours de son développement avec les

facteurs de milieu. Les larves issues de parents verts sont nettement plus orientées vers le verdissement que les larves issues de parents noirs; mais il apparaît cependant que ces derniers aussi transmettent à certains de leurs descendants une préorientation au vert.

Les faits mis en évidence dans ce travail rappellent de façon frappante les phénomènes observés récemment sur les Acridiens ([2]), ([3]) (Albrecht) où les conditions de vie, grégaire ou solitaire, des parents, prédéterminent fortement l'évolution de la descendance tant au point de vue de la coloration qu'au point de vue de la vitesse de développement et de la fécondité. Des observations analogues ont été faites sur les Gryllides ([4]) (Chauvin). Par ailleurs une influence endocrine parentale a été montrée chez le *Bombyx* ([5]) (Fukuda) en ce qui concerne les modalités de développement de l'œuf. Il sera intéressant dans l'avenir de rechercher si les phénomènes observés chez le Phasme résultent d'une modification du fonctionnement endocrine des parents.

(*) Séance du 5 avril 1961.

([1]) *Proc. Roy. Soc.*, B, 89, 1917.

([2]) *J. Agric. Trop. Bot. Appl.*, 2, 1955, p. 109-192.

([3]) *Bull. Biol.*, 4, 1959, p. 414-461.

([4]) *J. Ins. Physiol.*, 2, 1958, p. 235-248.

([5]) *Proc. Jap. Acad.*, 27, 1951, p. 582-586 et 672-677; 29, 1953, p. 381-384, 385-388 et 389-391.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Paris*).

BIOLOGIE. — *Influence de certains produits insecticides utilisés en traitement de la Vigne sur la multiplication de* Panonychus ulmi *Koch* (*Acarien* tetranychidæ). Note de M. **Francis Chaboussou**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Deux traitements appliqués à des vignes les 24 mai et 6 juillet, comme dans le cas de la lutte contre la première et la deuxième générations de l'Eudémis, ont entraîné sur les parcelles du carré latin traitées au DDT, au sevin et au parathion, des augmentations de populations de *Panonychus ulmi* Kock statistiquement significatives. Par ailleurs, les relevés concernant les Typhlodromes, seuls prédateurs observés, montrent que l'éventuelle destruction de ceux-ci par les produits ne saurait être la cause de ces multiplications.

Notre expérimentation conduite sur Vigne en plein champ en 1960 avait un double but :

1° l'étude de l'influence de divers produits insecticides sur les niveaux de populations de *Panonychus ulmi*;

2° l'éventuelle mise en évidence de certaines modifications d'ordre biochimique pouvant être entraînées dans les tissus foliaires par l'action de ces produits.

Dans une troisième Communication enfin, nous examinons les corrélations susceptibles d'exister entre ces deux catégories de phénomènes.

Le vignoble expérimental situé à Margaux (Médoc), uniquement complanté en Merlot, présentait une superficie d'environ 120 a. Les produits utilisés ont été les suivants :

— le 2.2-bis-parachlorophényl-1.1.1-trichloréthane ou DDT (100 g PA/hl);

— le diéthyl-4-nitrophénylthiophosphate ou parathion éthylé (20 g PA/hl

— le phosphate de diméthyl-2-carbométhoxy-1-méthylvinyl ou phosdrine (40 g PA/hl);

— le 1-naphthyl-N-méthylcarbamate ou sevin (100 g);

— un soufre micronisé contenant 80 % de soufre à l'état libre (500 g pour le 1er traitement, 300 g pour le 2e).

Alors que le DDT, le parathion éthylé et la phosdrine se présentaient sous forme d'émulsions, le sevin et le soufre ont été utilisés en poudre mouillable.

Les essais ont été conduits en carré latin comportant six répétitions soit 36 parcelles.

Les deux traitements effectués : le 24 mai et le 6 juillet correspondaient respectivement aux époques des interventions contre la première et la deuxième générations des chenilles de l'Eudémis (*Lobesia botrana* Schiff). Ces pulvérisations ont été soigneusement exécutées au moyen d'appareils à dos du type « Pulvorex », donnant 5 à 6 kg de pression, et à raison de 750 l/ha.

Pour chaque relevé : à raison de deux par cep, 12 feuilles ont été prélevées par parcelle sur les rameaux fructifères et au niveau présentant pour chaque date, le maximum de pullulation déterminé grâce à un dénombrement préalable. Le niveau I désignant la feuille proximale, les prélèvements ont été effectués au niveau II le 15 juin, et au niveau IV les 6 et 25 juillet et 5 septembre.

Les dénombrements des œufs et des formes libres ont été effectués au laboratoire sous la loupe binoculaire. Ils ont eu lieu respectivement les 24 mai (après traitement), 15 juin, 6 juillet (avant traitement), 25 juillet et 5 septembre.

Or les éclosions des œufs d'hiver ayant été notées fin avril et la ponte de la première génération fin mai-courant juin, c'est donc sur cette dernière que les produits utilisés au cours de traitement du 24 mai ont pu montrer leurs répercussions, alors que le traitement du 6 juillet a exercé ses effets sur la ponte de la deuxième génération.

Nous indiquerons enfin que par suite des mauvaises conditions climatiques ayant régné à partir du mois de juillet, on n'a finalement enregistré que quatre générations : la 3e s'étant dévelopée en août et la 4e en septembre.

Bref, par suite de ces circonstances, les résultats les plus intéressants concernent les répercussions du traitement du 24 mai et telles que les font ressortir les comptages du 15 juin et du 6 juillet (avant traitement). Or, l'étude statistique des résultats du 6 juillet, ainsi que du 5 septembre par la méthode de l'analyse de la variance, indique que les augmentations de populations de *P. ulmi* des parcelles traitées par rapport aux témoins sont significatives au seuil de 1 %.

Par ailleurs, on doit aussi noter de sensibles différences de populations selon les produits et provenant principalement de l'importance de la ponte. Par rapport au nombre d'œufs relevé sur les parcelles témoins, on enregistre en effet le 6 juillet, les coefficients de multiplication suivants; 5,5 pour le sevin, 3,7 pour le parathion, 2,2 pour le DDT et la phosdrine, 1,8 pour le soufre mouillable.

Cependant, le nombre d'œufs pondus sur les parcelles traitées au DDT est en progression constante et se trouve finalement, le 5 septembre, supérieur à celui enregistré sur les parcelles traitées au parathion et au sevin.

Le 5 septembre : les produits pouvaient être classés finalement en deux catégories : parathion, DDT et sevin ayant provoqué des pullulations du triple environ de celles enregistrées avec la phosdrine et le soufre mouillable ces derniers produits ayant finalement donné des populations du même ordre que celles notées sur témoins.

Or jusqu'ici, l'explication classique concernant les pullulations de Tétranyques enregistrées à la suite de traitements insecticides résidait dans la destruction supposée de leurs ennemis naturels et en particulier

des Typhlodromes. Aussi, avons-nous eu soin de relever, au cours de nos six séries de comptages les Typhlodromes présents, ces derniers ayant été effectivement les seuls prédateurs observés. Le tableau I donne le détail des notations.

TABLEAU I.

Typhlodromes observés sur les 72 feuilles examinées pour l'ensemble des six parcelles.

Dates d'observations.	DDT.	Parathion.	Soufre mouillable.	Phosdrine.	Sevin.	Témoins.
11 mai (108 feuilles)...........	4	8	7	8	11	0
24 » (après traitement)......	3	1	3	3	3	5
15 juin........................	3	0	9	0	0	3
6 juillet (avant traitement).....	6	3	12	4	6	11
25 »	3	3	3	3	1	10
5 septembre..................	39	13	11	7	5	8

Comme on peut le constater : les Typhlodromes étaient en très faible nombre, et d'ailleurs du même ordre dans les parcelles traitées et témoins. Ils n'ont donc pu présenter aucune véritable efficacité dans la limitation du Tétranyque. Nos observations confirment donc à cet égard celles de Chant (1), ce dernier ayant montré que, dans le Sud de l'Angleterre, les Typhlodromes et notamment *Typhlodromus pyri* Scheuten, ne pouvaient, pour diverses raisons, et en particulier par suite de leur régime omnivore, jouer un rôle efficace dans la limitation de *P. ulmi* sur Pommier. Sur Vigne et dans le cas qui nous occupe, il paraît en être exactement de même à l'égard de la même espèce de Tétranyque.

Par contre, on est en droit de se demander dans quelle mesure la fécondité de *P. ulmi* pourrait être en corrélation avec certaines modifications biochimiques, d'ordre élémentaire, telle que l'élévation du taux d'azote protéique enregistrée dans les tissus foliaires, à la suite de ces mêmes traitements.

(1) D. A. CHANT, *Phytoséiides Mites*, Belleville, Ontario, 1959, 164 pages.

(*Station de Zoologie agricole du Sud-Ouest, I. N. R. A., Pont-de-la-Maye, Gironde.*)

BIOLOGIE. — *Absence du pouvoir d'inhibition de la phérormone* I *sur le développement ovarien des jeunes ouvrières d'Abeilles.* Note de Mlle **Janine Pain**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les travaux de Pain [1], [2], [3] et de Chauvin [4], ont mis en valeur des notions sans lesquelles les discussions concernant l'hormonologie chez les Abeilles se heurtent à des difficultés supplémentaires. L'usage périmé de corps impurs ne pourrait conduire maintenant qu'à des résultats imprécis n'offrant pas la rigueur scientifique qu'on est en droit d'exiger de toute recherche de ce genre exécutée en 1961.

Nous rappelons à ce sujet que la phérormone des reines d'Abeilles est un complexe de plusieurs substances; la phérormone I, inhibitrice de la construction des cellules royales et la phérormone II, partie odorante et volatile de la phérormone totale; la réunion des deux, reconstituant l'odeur « attractive » de la reine.

A. *Inhibition de la construction des cellules royales.* — La phérormone I répond à la formule $CH_3—\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}—(CH_2)_5—CH{=}CH—COOH$, forme trans [5], [6], [7], [8]. *Elle n'est pas attractive* comme Barbier et Pain [9] puis Butler [10] l'ont démontré. Mais lorsqu'elle est *ingérée* par les Abeilles suivant le test de Butler, *qui ne nécessite pas une attractivité de la substance* (puisqu'elle est offerte mélangée avec du sirop de sucre sur des ouvrières mortes, ou additionnée à l'eau pure d'un nourrisseur), il s'ensuit *une inhibition de la construction des cellules royales.*

La forme cis obtenue par synthèse par Barbier [11], présente les mêmes particularités que la forme trans : non attractive mais inhibitrice de la construction des cellules royales à la dose de 200 μg dans une population de 250 ouvrières.

Signalons que le mélange des formes cis + trans déposé sur papier filtre n'attire pas de jeunes ouvrières.

B. *Inhibition de l'ovogenèse.* — Le problème de *l'inhibition du développement de l'ovaire* est plus complexe. Butler [12] montra l'efficacité des extraits royaux totaux lorsqu'ils sont offerts dans la nourriture ou sur le corps d'ouvrières mortes. Selon cette deuxième méthode, il obtint aussi en 1959 [13] une inhibition des ovaires en utilisant le contenu des glandes mandibulaires de reines fécondes. *Il ne signale nulle part que l'acide céto-9 décène-2-trans oïque* (inhibiteur de la construction des cellules royales) *est inhibiteur de la formation des œufs dans les ovaires des ouvrières.*

Pain (Mémoire de thèse en cours d'impression) utilisant l'acide trans (obtenu par synthèse) n'a jamais pu inhiber l'ovaire après ingestion (0,3

et 5 mg dans 1,5 g de pollen) ou présentation sur le corps d'ouvrières mortes (0,3, 0,6 et 0,8 mg offert chaque jour pendant 10 jours).

Avec le même acide forme cis, les résultats sont également négatifs après ingestion à la dose de 5,5 mg dans 2 g de pollen ou présentation sur deux ouvrières mortes (0,5 mg/jour).

En revanche, l'inhibition est réalisée par la technique propre à Pain (présentation sur du papier filtre d'extraits royaux bruts ou purifiés : phérormone I, associée à la phérormone II).

Ainsi donc, il apparaît que l'inhibition de la construction des cellules royales peut se produire à la suite d'ingestion du corps actif tandis que l'inhibition ovarienne paraît exiger une excitation périphérique à point de départ sensoriel : rôle actif des antennes lors de la reconnaissance des papiers attractifs (11).

Ceci confirme nos premiers résultats (1) à savoir que lorsque les contacts antennaires et les échanges trophiques ne sont pas possibles à cause de la présence d'obstacles empêchant l'accès au corps de la reine ou à un support imbibé d'extraits royaux attractifs, les ovaires des ouvrières ne sont pas inhibés et forment des œufs.

(1) J. Pain : *a. Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1869; *b. Comptes rendus*, 240, 1955, p. 670; *c. Ins. Soc.*, 2, nº 1, 1955, p. 35-43; *d. Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1080; *e. Experientia*, 12, 1956, p. 354-357; *f. Ins. Soc.*, 3, nº 1, 1956, p. 199-202; *g. Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3211; *h.* 11e *Cong. Int. Entom., Vienne*, 1960 (sous presse).

(2) J. Pain et M. Barbier, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1126.

(3) J. Pain, M. F. Hugel et M. Barbier, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1046.

(4) R. Chauvin, *Ann. Abeille*, 3, 1960, p. 185-197.

(5) M. Barbier et E. Lederer, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4467.

(6) M. Barbier, E. Lederer et T. Nomura, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1133.

(7) C. G. Butler, R. K. Callow et N. C. Johnston, *Nature*, 184, 1959, p. 1871.

(8) R. K. Callow et N. C. Johnston, *Bee world*, 41, nº 6, 1960, p. 152.

(9) M. Barbier et J. Pain, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3740.

(10) C. G. Butler, *Experientia*, 16, 1960, p. 424-426.

(11) M. Barbier, Institut de chimie des substances naturelles, Gif-sur-Yvette (Seine-et-Oise) avec qui nous collaborons, nous a fourni les produits de synthèse.

(12) C. G. Butler, *Experientia*, 13, 1957, p. 256-257.

(13) C. G. Butler, *Proc. R. Ent. Soc. Lond.*, A, 34, 1959, p. 137-138.

(14) R. Chauvin et J. Pain, *Experientia*, 12, 1956, p. 354.

(Station de Recherches apicoles. I. N. R. A., Bures-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

BIOLOGIE. — *Glande androgène, cycle spermatogénétique et caractères sexuels temporaires mâles chez* Cyathura carinata *Kröyer* (*Crustacé Isopode Anthuridé*). Note (*) de MM. **Jean-Jacques Legrand** et **Pierre Juchault**, transmise par M. Albert Vandel.

Les caractères sexuels mâles de *Cyathura carinata* portant sur le fouet antennulaire et la différenciation d'un *appendix masculina* sur la deuxième paire de pléopodes constituent des caractères sexuels temporaires dont la réapparition coïncide avec une reprise d'activité de la spermatogénèse.

Chez *Cyathura carinata* la gonade s'étend du 3e au 7e segment thoracique. Elle est constituée par deux utricules testiculaires ovoïdes situés dans les 3e et 4e segments; elle se prolonge par une vésicule séminale et se termine par un canal déférent qui décrit un coude avant de déboucher par un simple orifice, sans apophyse génitale, dans la partie médiane de la face ventrale du 7e segment. Dans le 5e segment existe un filament cellulaire qui s'insère du côté externe de la vésicule séminale et se prolonge vers la face ventrale en direction de la base d'insertion du 5e péréiopode. Ce filament mesure de 250 à 300 μ de long et 50 à 65 μ de large. Il est constitué par de nombreuses cellules à petit noyau arrondi de 2 à 5 μ de diamètre, très riche en chromatine et dont le cytoplasme, riche en acide ribonucléique, se colore fortement par la gallocyanine. Une membrane conjonctive à rares noyaux pariétaux constitue l'enveloppe de ce filament. La structure et les caractères histologiques de cet amas sont analogues à ceux d'une glande androgène. Il peut être comparé au filament androgène que nous avons décrit dans le 5e segment de *Sphæroma serratum* ([1]) et des Oniscoïdes de la série Tylienne ([2]).

Dans une Note récente ([3]) sur la redescription et la discussion systématique de *Cyathura carinata*, Cléret a étudié le dimorphisme sexuel de cette espèce, qui consiste principalement chez le mâle en la présence d'une ou de deux demi-couronnes de soies en « brosse » sur le fouet antennulaire et en la différenciation d'un *appendix masculina* sur le bord interne de l'endopodite de la deuxième paire de pléopodes. Cleret signale également que ces caractères sexuels secondaires « apparaissent en une seule fois au moment de la reproduction. En dehors de cette période, les individus des deux sexes sont semblables et ont tous les caractères de la ♀ ». Nous avons cependant constaté, chez quelques jeunes individus mâles possédant déjà un *appendix masculina*, l'absence de demi-couronnes de soies sur le fouet antennulaire. Par ailleurs, cet auteur ne précise pas s'il s'agit d'une disparition définitive ou temporaire.

Nous avons récolté dans l'île de Ré (Charente-Maritime) en mai et juin 1960, des individus mâles présentant des *appendix masculina*. Par

contre des individus récoltés à Roscoff au début de septembre 1960 ne présentaient pas d'*appendix*. Il en était de même pour des individus récoltés dans la même station en février 1961. Ces derniers individus mis en élevage à cette date, ont effectué une mue au début du mois de mars. Nous avons vu apparaître à cette mue, chez tous les mâles de taille adulte un *appendix masculina* et des demi-couronnes de soies en brosse au fouet antennulaire. Ces résultats montrent que ces différenciations constituent des caractères sexuels temporaires. Cette mue de maturation sexuelle coïncide par ailleurs avec une phase active du cycle spermatogénétique. L'étude histologique de la gonade effectuée chez des individus fixés en décembre a montré en effet un arrêt de la spermatogenèse. Les utricules testiculaires ne renferment que de rares spermatogonies et spermatocytes. Nous n'avons pas pu déceler la présence de spermatides qui indiqueraient une activité spermatogénétique. Certains utricules contiennent des spermatozoïdes provenant vraisemblablement d'un cycle précédent. D'autres, par contre, en sont totalement dépourvus. Au contraire chez un individu qui vient de présenter une mue de maturation sexuelle, les utricules sont remplis de spermatogonies, de spermatocytes, de spermatides et de spermatozoïdes, témoignant d'une spermatogenèse active.

Alors que chez les Crustacées dont les ♀ incubent leurs œufs, la correspondance entre cycle ovarien et différenciation sexuelle temporaire externe (oostégites ou soies ovigères) est classique, la correspondance entre cycle spermatogénétique et caractères sexuels secondaires temporaires, bien connue chez les Batraciens et les Poissons, n'avait pas encore été, à notre connaissance, signalée chez des Crustacés. La seule hypothèse concernant l'existence d'un caractère sexuel temporaire mâle a été émise par Dollfus ([4]), chez certaines *Philoscia* et notamment *Halophiloscia couchii*, en ce qui concerne l'élargissement du propodos et du carpos de la deuxième paire de péréiopodes. Elle s'est révélée inexacte : l'élevage de mâles adultes, d'une saison de reproduction à une autre, nous a montré que ces caractères ne disparaissent pas. La différenciation des péréiopodes étant plus tardive que celle des pléopodes, Dollfus a dû observer des mâles à des stades variés de leur différenciation sexuelle.

La disparition des caractères mâles chez les espèces à hermaphrodisme protérandrique est due comme l'ont montré Mme Charniaux-Cotton ([5]) chez *Lysmata seticaudata* et Carlisle ([6]) chez *Pandalus borealis* à une régression de la glande androgène. Chez *Cyathura carinata* nous n'avons pas pu mettre en évidence de modifications histologiques de cette glande. Il est possible que, comme chez les ♂ de Vertébrés à caractères sexuels secondaires temporaires, une hormone gonadotrope agissant sur la glande androgène soit nécessaire pour déclencher la sécrétion de cette dernière. Seule l'expérimentation en cours permettra de montrer le rôle joué par ces différents organes endocrines.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) J. J. Legrand et P. Juchault, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3401.

(2) J. J. Legrand et P. Juchault, *C. R. Soc. Biol.*, 154, n° 3, 1960, p. 676.

(3) J. J. Cléret, *Cah. Biol. Mar.*, 1, 1960, p. 433-452.

(4) A. Dollfus, *Bull. Soc. Études Scientifiques Paris*, 12, 1890.

(5) H. Charniaux-Cotton, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1665.

(6) D. B. Carlisle, *J. Mar. Biol. Ass. U. K.*, 38, 1959, p. 381-394.

(*Institut de Zoologie, Faculté des Sciences, Poitiers, Vienne.*)

BIOCHIMIE THÉORIQUE. — *Recherches théoriques sur l'anisotropie diamagnétique des molécules conjuguées d'intérêt biologique.* Note (*) de MM. **Alain Veillard**, **Bernard Pullman** et **Gaston Berthier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons utilisé la méthode des orbitales moléculaires pour la détermination théorique de l'anisotropie diamagnétique des principales substances conjuguées d'intérêt biologique : les purines et les pyrimidines des acides nucléiques ainsi que leurs précurseurs dans la synthèse *de novo* de ces acides et les produits de leur métabolisme, les acides aminés des protéines, les noyaux des ptéridines et des flavines, etc. Les procédés employés dans ces calculs représentent une extension aux systèmes hétéroatomiques des méthodes que nous avons utilisées antérieurement dans nos travaux sur l'anisotropie diamagnétique des systèmes hydrocarbonés ([1]), ([2]). Rappelons que l'anisotropie théorique est définie par $\Delta\chi = 2\sum_{occ}(d^2K/dH^2)\,\beta$.

Les résultats sont présentés dans le tableau. Les anisotropies sont exprimées, comme cela est usuel, par rapport à celle du benzène.

Composé.	$\frac{\Delta\chi}{\Delta\chi_{benz}}$.	Composé.	$\frac{\Delta\chi}{\Delta\chi_{benz}}$.
Adénine	1,120	Paire adénine-thymine	1,098
Guanine	0,617	» guanine-cytosine	0,827
Hypoxanthine	0,704	Imidazole	0,385
Xanthine	0,436	Indole	1,597
Acide urique	0,240	Ptéridine	1,976
Cytosine	0,283	2-amino-4-hydroxyptéridine	1,093
Uracile	0,107	Riboflavine	1,660
Acide orotique	0,102	» réduite	0,103
» barbiturique	0,008		

L'examen de ces données suggère les commentaires essentiels suivants :

1. L'anisotropie diamagnétique des bases puriques est dans l'ensemble supérieure à celle des bases pyrimidiques. Celle des bases présentes dans les acides nucléiques ou éventuellement de leurs précurseurs est nettement supérieure à celle des produits de leur dégradation métabolique. On remarque en particulier que l'adénine possède l'anisotropie la plus élevée parmi toutes ces bases.

2. La comparaison des valeurs de l'anisotropie diamagnétique des bases puriques et pyrimidiques avec les valeurs de leurs énergies de résonance ([3]) montre un parallélisme complet entre ces deux grandeurs. Étant donné le parallélisme qui existe, d'autre part, entre les valeurs des énergies de résonance de ces bases et leur résistance aux effets des radiations ionisantes et ultraviolettes ([3]), le même parallélisme se retrouve, en accord avec une suggestion de Duchesne ([4]), entre cette résistance et les valeurs de l'anisotropie diamagnétique.

3. L'anisotropie des paires complémentaires purine-pyrimidine est inférieure à la somme des anisotropies des composantes.

4. Parmi les amino-acides des protéines, c'est le tryptophane (représenté par l'indole) qui doit avoir la plus grande anisotropie. La plus faible doit être celle de l'histidine (représentée par l'imidazole). L'anisotropie de la phénylalanine et de la tyrosine ne doivent pas différer beaucoup de celle du benzène.

5. La réduction de la riboflavine s'accompagne d'une diminution extrêmement forte de l'anisotropie. Comme un phénomène analogue doit sans aucun doute caractériser également la réduction du DPN^+ en DPNH (dans lequel la résonance du cycle est, à l'hyperconjugaison du groupe CH_2 près, rompue) on peut en conclure que le fonctionnement des coenzymes d'oxydoréduction s'accompagne de très fortes variations de leur anisotropie, la valeur relativement élevée de l'anisotropie de la forme oxydée disparaissant presque totalement dans la forme réduite.

6. Le calcul indique une dépréciation de l'anisotropie, au lieu de l'exaltation usuelle, pour l'acide barbiturique. La valeur est dans ce cas très faible et par conséquent son signe est sans grande signification. Rappelons toutefois à ce sujet que, comme nous l'avons montré ([1]), ([2]), l'existence d'une dépréciation de l'anisotropie sous l'effet de la conjugaison est possible.

Nous nous proposons d'effectuer des vérifications expérimentales de ces diverses prédictions théoriques.

(*) Séance du 27 mars 1961.

([1]) B. Pullman et A. Pullman, *Les théories électroniques de la Chimie organique*, Masson, Paris, 1952.

([2]) M. Mayot, G. Berthier et B. Pullman, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 652, 717; G. Berthier, M. Mayot, A. Pullman et B. Pullman, *ibid.*, 13, 1952, p. 15.

([3]) B. Pullman et A. Pullman dans *Comparative Effects of Radiation* (M. Burton, J. S. Kirby-Smith et J. L. Magee, édit.), John Wiley and Sons, New York, 1960, p. 105.

([4]) J. Duchesne, *Archives des Sciences*, 10, 1957, p. 257. *Voir* aussi B. Pullman dans *Applications à la Biochimie et à la Chimie structurale de la Spectroscopie des Radiofréquences*, Académie Royale de Belgique (sous presse).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Synthèse et propriétés biologiques d'un analogue fluoré du triparanol.* Note de MM. **Nguyen P. Buu-Hoï, Pierre Jacquignon, Florian Delbarre, France-Germain Richet** et **François Périn**, présentée par M. Marcel Delépine.

On décrit la synthèse et les propriétés physiques, chimiques et biologiques d'un analogue fluoré du triparanol, le *p*-fluorobenzyl *p*-tolyl-[*p*-(β-diéthylaminoéthoxy) phényl] carbinol. Tout comme le triparanol lui-même, ce nouveau composé est un inhibiteur de la synthèse du cholestérol chez l'Homme.

On sait que le triparanol, ou *p*-chlorobenzyl *p*-tolyl-[*p*-(β-diéthylaminoéthoxy) phényl] carbinol, est un inhibiteur actif de la biogenèse du cholestérol chez les Mammifères, arrêtant la conversion du desmocholestérol en cholestérol lui-même; de ce fait, le triparanol a reçu des applications thérapeutiques en tant qu'agent hypocholestérolémiant.

Comme il nous a paru peu probable que ces propriétés dépendent de la présence de l'atome de chlore dans la molécule, nous avons pensé à préparer et à étudier un analogue fluoré de ce corps, le *p*-fluorobenzyl *p*-tolyl-[*p*-(β-diéthylaminoéthoxy) phényl] carbinol (I).

$$(C_2H_5)_2N-(CH_2)_2-O-C_6H_4-C(OH)(C_6H_4-CH_3)-CH_2-C_6H_4-F$$

(I)

La synthèse de ce composé a été réalisée d'après un schéma analogue à celui qu'Allen et ses collaborateurs [1] ont utilisé pour la préparation du triparanol.

Technique. — A une solution éthérée de chlorure de *p*-fluorobenzylmagnésium préparée à partir de 4 g de magnésium et de 17,2 g de chlorure de *p*-fluorobenzyle dans 300 ml d'éther anhydre, on ajoute par petites portions sous agitation et en refroidissant, une solution de 30 g de *p*-méthyl-*p'*-(β-diéthylaminoéthoxy) benzophénone (cette cétone est une huile visqueuse jaune pâle, $É_{22}$ 263-264°) dans 100 ml d'éther. On termine la réaction par un chauffage au reflux au bain-marie pendant 15 mn; après refroidissement, on décompose par une solution glacée de chlorure d'ammonium dans l'eau, recueille la couche éthérée, la lave à l'eau, la dessèche sur du carbonate de potassium, et évapore l'éther sous vide. Le résidu cristallise partiellement, et, après recristallisation du solide ainsi obtenu dans l'isopropanol, on aboutit au composé (I), qui se présente sous la forme de paillettes incolores, F 104° ($C_{27}H_{32}O_2NF$, calculé %, C 76,9; H 7,6; N 3,3; trouvé %, C 76,6; H 7,5; N 3,1). Parfois, le produit de la réaction ne cristallise pas, et l'on doit alors le soumettre à la distillation sous haut vide, opération qui ne provoque pratiquement pas de déshydratation notable du carbinol, et qui fournit une huile jaune pâle, visqueuse, $É_{0,1}$ 201-202°; $n_D^{15,8}$ 1,5941; bien que cette huile ne cristallise pas, l'analyse montre qu'elle est constituée essentiellement par du carbinol (trouvé %, C 76,4; H 7,6; N 3,5). Dans les

têtes de distillation, on trouve une petite quantité d'un composé cristallisant de l'éthanol sous forme de fines aiguilles incolores, F 97°, et que nous pensons être le *p, p'-difluorodibenzyle* ($C_{14}H_{12}F_2$, calculé %, C 77,1; H 5,5; trouvé %, C 76,8; H 5,4).

$$(C_2H_5)_2N-(CH_2)_2-O-C_6H_4-C(C_6H_4-CH_3)=CH-C_6H_4-F$$

(II)

La déshydratation du carbinol (I) peut être réalisé par un bref chauffage avec de l'acide formique anhydre; après alcalinisation par de la soude aqueuse diluée, le produit de déshydratation est repris par l'éther, la solution éthérée est desséchée sur du carbonate de potassium, et le solvant est ensuite évaporé. La distillation sous vide du produit restant fournit l'*α-p-tolyl α-[p-(β-diéthylaminoéthoxy) phényl]-β-p-fluorophényléthylène* (II), sous forme d'une huile visqueuse, jaune pâle, $É_{0,8}$ 237-238°; n_D^{22} 1,6180 ($C_{27}H_{30}NF$, calculé %, C 80,4; H 7,4; trouvé %, C 80,1; H 7,5); ce composé donne un *citrate* (avec une molécule d'acide citrique) cristallisant de l'éthanol sous forme de prismes incolores, F 116°, renfermant une molécule d'eau (calculé %, C 64,5; H 6,5; N 2,3; trouvé %, C 64,7; H 6,5; N 2,3).

Au point de vue biologique, l'expérimentation du carbinol (I) chez la Souris montre que, si le produit administré *per os* manifeste une toxicité aiguë assez faible (la DL_{50} se situant entre 400 et 450 mg/kg), il possède une action alopéciante prononcée, toutes les souris traitées montrant des plaques de dépilation au bout de 15 jours. Cet effet ne peut pas être dû uniquement à la présence d'un atome de fluor dans la molécule, car certains auteurs l'ont également observé chez des animaux recevant du triparanol. Chez l'Homme, une observation préliminaire faite sur quatre malades hypercholestérolémiques nous a permis de constater que l'analogue fluoré (I) du triparanol possède des propriétés inhibitrices de la biosynthèse du cholestérol analogues à celles du triparanol lui-même, mais ici encore, des effets alopéciants prononcés (s'arrêtant avec la suspension du traitement) restreignent considérablement l'intérêt thérapeutique du produit. Ces résultats seront publiés dans un autre Recueil.

(1) R. E. Allen, F. P. Palapoli, E. L. Schumann et M. G. Van Campen Jr, Brevet français n° 1.224.805 (publié le 27 juin 1960).

(*Institut du Radium*, 26, *rue d'Ulm*, *Paris*, 5e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La cryoscopie du sang chez l'alcoolique chronique.* Note de M. **Raoul Lecoq**, présentée par M. René Fabre.

L'abaissement du point de congélation ou delta cryoscopique est fréquemment perturbé chez les alcooliques chroniques. S'il peut marquer une hypertonie (plus souvent qu'une hypotonie), il est souvent aussi sous la dépendance de l'alcool récemment absorbé par le sujet.

Les variations du point de congélation du sang veineux (recueilli sur une goutte de solution d'héparine) permettent habituellement d'en apprécier la concentration en électrolytes, en rapport avec l'hypo- ou l'hypertonie d'un malade (ou d'un opéré) en vue d'instituer rapidement le traitement approprié. Bien que de nombreuses déterminations aient été pratiquées chez l'alcoolique chronique, sur la teneur du sang en éléments variés [1], le delta cryoscopique fut jusqu'ici assez peu étudié. Quelques résultats qui furent observés au cours du *delirium tremens* ont été publiés par Coirault. Pour lui, dans 40 % des cas, l'abaissement du point de congélation oscille entre — 0°,555 et — 0°,565 et correspond à un état général favorable; dans 50 %, les sujets présentent un delta hypotonique compris entre — 0°,52 et — 0°,53; et dans 10 %, on note un delta hypertonique égal ou supérieur à — 0°,58 [2].

Nous avons cru intéressant de poursuivre ces investigations sur des alcooliques chroniques adressés au Centre hospitalier de Saint-Germain-en-Laye en vue d'y subir une cure de désintoxication éthylique. Certains de ces malades avaient déjà été l'objet d'une surveillance médicale et n'avaient absorbé avant leur arrivée, que de faibles quantités de boissons alcooliques, alors que d'autres, surtout s'ils se présentaient le soir, étaient très fortement imprégnés. Nous donnons ci-après les résultats trouvés chez 30 de ces malades (pris à la suite) afin de montrer la variété des chiffres obtenus. Une deuxième détermination du delta cryoscopique fut faite, 8 à 15 jours plus tard, sur le sang des sujets à jeun, après leur traitement.

Comme on admet que les taux physiologiques du delta cryoscopique sont normalement compris entre — 0°,58 et — 0°,54, on constate qu'il est habituellement assez fortement diminué chez les alcooliques chroniques (moyenne : — 0°,67). Les taux de — 0°,60 et — 0°,70 sont fréquents et peuvent atteindre même — 0°,80 et — 0°,88. Précisons que les résultats les plus bas s'accompagnent assez souvent dans les jours qui suivent de crises délirantes par sevrage brusque, en dépit des thérapeutiques appliquées.

La thérapeutique comportait le plus généralement : éthylothérapie intraveineuse et vitaminothérapie; mais elle pouvait aussi, selon les cas,

se compléter d'autres éléments (neuroleptiques ou dérivés de la cortisone). D'ordinaire, un net retour vers la normale s'observe après la cure, mais le delta final reste souvent bas et semble lié à une hypertonie, qui ne disparaîtra qu'ultérieurement.

	Delta cryoscopique (*).	
	Avant.	Après.
Lhe	—0°,59	—0°,59
Lep	—0,60	—0,59
Com	—0,68	—0,59
San	—0,73	—0,59
Leb	—0,67	—0,57
Lel	—0,62	—0,60
Rob	—0,71	—0,58
Bou	—0,57	—0,59
Rev	—0,67	—0,60
Nau	—0,80	—0,58
Hau	—0,59	—0,59
Vo	—0,61	—0,59
Le	—0,64	—0,59
Ver	—0,62	—0,62
Au	—0,74	—0,59
Gui	—0,64	—0,62
Mart	—0,60	—0,55
Cast	—0,58	—0,61
Moug	—0,60	—0,59
Bleu	—0,57	—0,61
Cri	—0,65	—0,64
Cre	—0,61	—0,66
Col	—0,76	—0,62
Mont	—0,61	—0,60
Guil	—0,78	—0,65
Tour	—0,62	—0,62
Phil	—0,72	—0,63
Em	—0,73	—0,60
Di	—0,66	—0,62
Not	—0,84	—0,65
Moyenne	**—0°,67**	**—0°,60**

(*) La correction fut faite chaque fois qu'il était nécessaire, pour tenir compte d'une urée ou d'une glycémie élevées.

Cette hypertonie observée après cure ne saurait toutefois suffire à expliquer chez certains alcooliques avant traitement les taux extrêmement bas du delta sanguin se traduisant par des chiffres plus élevés (en raison du signe moins). En effet, nous avons dû reconnaître que la présence d'alcool dans le sang, en dose plus ou moins forte, est la cause de telles perturbations. A partir de mélanges de sang prélevés sur des sujets à jeun, venant au laboratoire pour différentes analyses, nous avons

obtenu les variations indiquées ci-dessous en additionnant ces sangs héparinés de doses croissantes d'alcool (les chiffres donnés représentant les moyennes de trois déterminations).

	Delta cryoscopique.
Sans addition d'alcool	-0°,59
Après addition de 0,5 g d'alcool ‰	—0,62
» 1 »	—0,65
» 1,5 »	—0,67
» 2 »	—0,71
» 2,5 »	—0,75
» 3 »	—0,80
» 3,5 »	—0,84
» 4 »	—0,87
» 4,5 »	—0,92
» 5 »	—0,96

Conclusions. — L'abaissement du point de congélation du sang des alcooliques chroniques se montre d'autant plus accentué que le sujet est profondément imprégné d'alcool. Une telle détermination, aisée et rapide, peut donc permettre d'apprécier la quantité approximative d'alcool présente dans le sang et pourrait éventuellement être mise en œuvre pour dépister les alcoolémies élevées chez des sujets paraissant en état d'ivresse.

Sous l'effet de la désintoxication alcoolique, le delta cryoscopique fait retour vers la normale, mais reste fréquemment un signe provisoire d'hypertonie.

La détermination du delta cryoscopique apparaît donc un test qui mérite de prendre sa place dans l'étude biologique du malade alcoolique.

(1) R. Lecoq, *Ann. Biol. clin.*, 10, 1952, p. 68; *Bull. Acad. Nat. Méd.*, 139, 1955, p. 488; *Thérapie*, 10, 1955, p. 810.

(2) R. Coirault, *Presse médicale*, 65, 1957, p. 911.

(*Centre hospitalier de Saint-Germain-en-Laye, Service Laboratoire.*)

VIROLOGIE. — *Multiplication d'une souche de virus aphteux chez deux lignées consanguines de Souris.* Note (*) de MM. **Alain Paraf, Jean Asso, Michel Fougereau** et **Jean Verge**, présentée par M. Gaston Ramon.

Désirant étudier l'action du système immunitaire à l'égard de la multiplication virale chez la Souris, un peu dans le même esprit que Theis et ses coll. [1], nous avons cherché deux souches de souris présentant à l'état adulte une différence de sensibilité marquée à l'égard de l'action pathogène du virus aphteux et notre choix s'est porté sur les suivantes : C_3H (sans facteur lacté) et C_{57} Bl/6 [2], [3].

Des souris C_{57} Bl/6 et C_3H sont inoculées, par voie péritonéale, sous le volume de 0,5 ml, avec des dilutions variables de la souche « Loupoigne » ou d'origine bovine ou « lapinisée ». Chaque lot comprenant trois à cinq souris âgées de trois mois, nous obtenons les résultats résumés dans le tableau I :

Tableau I.

		C_{57} Bl/6.	C_3 H.
Loupoigne bovine.	10^{-2}	Mort en 4 à 6 jours	0
	10^{-3}	0	0
	10^{-4}	0	0
	10^{-5}	0	0
	10^{-6}	0	0
Loupoigne « lapinisée ».	10^{-2}	Mort en 2 jours	0
	10^{-3}	» 2 »	0
	10^{-4}	» 2 à 3 jours	0
	10^{-5}	» 3 jours	0
	10^{-6}	6/6 mort en 3 à 5 jours	0
	10^{-7}	0	0

On voit que la souche C_{57} se montre plus sensible que la souche C_3H et que cette sensibilité est plus marquée à l'égard du virus lapinisé que du virus d'origine bovine.

Toutes les expériences suivantes ont été réalisées avec la même masse de tissus virulents provenant du 200e passage chez le Lapin de la souche C « Loupoigne » de virus aphteux, l'inoculation étant réalisée, dans tous les cas, par voie péritonéale.

1. *Titrage du virus en fonction de la souche de souris et de l'âge des animaux inoculés avec recherche de la* DMM 50. — Le tableau II résume les résultats obtenus, le test retenu étant la mort de l'animal inoculé (de nombreux contrôles consistent à inoculer un broyat de muscles de l'animal mort, par voie intra-dermo-plantaire au Cobaye pour constater l'apparition d'un aphte au point d'inoculation).

TABLEAU II.

Age.	Titres obtenus par gramme de tissu. Swiss (*).	C_{57} Bl/6.	C_3H.
3-5 jours	$10^{7,5}$	$10^{7,5}$	10^{7}
15 »	Titrage non réalisé	Titrage non réalisé	$10^{6,5}$
30 »	» »	» »	$10^{4,5}$
90 »	10^{5}	$10^{6,3}$	0

(*) Les souris Swiss proviennent d'une souche non consanguine.

Les souriceaux de ces trois différentes souches présentent la même sensibilité lorsqu'ils sont âgés de 3 à 5 jours. Les adultes, par contre, présentent un degré de résistance très différent : les C_3H possédant cette propriété au plus haut degré. Cette résistance des souris C_3H semble apparaître progressivement au fur et à mesure que l'animal prend de l'âge et n'acquiert sa pleine expression qu'entre le 1er et le 3e mois.

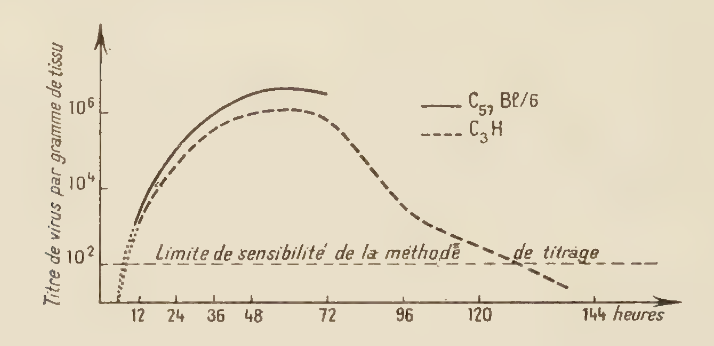
2. *Recherche de la* DMI 50 *capable de susciter la multiplication du virus aphteux chez les souris adultes de souches* C_{57} Bl/6 *et* C_3H. — Le fait que des doses élevées de virus ne provoquent pas la mort des souris C_3H ne signifie pas que le virus est incapable de se multiplier chez l'hôte inoculé. Nous avons donc recherché, pour les souches C_{57} Bl/6 et C_3H la dose minimale infectante (DMI 50) capable de susciter la multiplication du virus chez les animaux âgés de trois mois. Pour ce faire, des dilutions croissantes de virus ont été inoculées à différents lots d'animaux qui, s'ils ne mourraient pas, étaient sacrifiés entre la 36e et la 72e heure après l'inoculation.

Des suspensions musculaires étaient alors inoculées au souriceau Swiss âgé de 3 à 5 jours, par voie intrapéritonéale, ou à des cobayes par voie intraplantaire pour s'assurer de la présence du virus aphteux. De cette façon, les DMI 50 ont les valeurs suivantes : $10^{6,3}$ pour la souche C_{57} Bl/6 et 10^{4} pour la souche C_3H. Cela signifie, si l'on suppose qu'une particule virale est capable de tuer le souriceau Swiss âgé de 3 à 5 jours, qu'il faut injecter environ 20 particules chez la souris C_{57} Bl/6 et 5 000 particules chez la souris C_3H pour obtenir, chez ces animaux, la multiplication du virus.

3. *Courbes de multiplication du virus aphteux chez les souris* C_{57} Bl/6 *et* C_3H. — Nous avons inoculé à 21 souris C_{57} Bl/6, âgées de 3 mois, 10 DMI 50, soit 0,5 ml, d'une suspension virulente diluée à 1/50 000. De la même manière, 29 souris C_3H ont reçu, par voie péritonéale, 10 DMI 50, soit 0,5 ml, d'une suspension diluée à 1/500.

Dans les deux lots, les muscles d'animaux sacrifiés ou morts étaient prélevés 12, 24, 36 et 48 h après l'inoculation. Alors que dans le lot des C_{57} Bl/6 tous les animaux étaient morts ou mourants (à une exception près) 48 h après l'inoculation virulente, les souris C_3H se montraient en parfaite condition et, pour ce lot, l'expérience était poursuivie jusqu'au 6e jour. Pour chaque souris, un mélange de muscles (cuisses,

lombes, épaules) était alors titré sur souriceaux Swiss âgés de 3 à 5 jours. Les courbes de la figure résument les résultats obtenus : les points de chacune des deux courbes représentent la moyenne des titrages effectués (en moyenne cinq animaux pour les C_{57} Bl/6 et quatre animaux pour les C_3H, pour chaque point).



Chez les souris C_3H et C_{57} Bl/6, le début de la multiplication du virus semble se situer avant la 12ᵉ heure après l'inoculation; les deux courbes de multiplication virale sont sensiblement identiques atteignant le point le plus élevé dès la 48ᵉ heure, avec une différence négligeable entre les deux souches murines. Il est, à notre sens, important de constater qu'avec une concentration élevée de virus dans le muscle, les souris C_{57} Bl/6 meurent alors que les C_3H résistent à l'action pathogène de ce virus.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) G. A. Theis, R. E. Billingham, W. K. Silvers et H. Koprowski, *Virology*, 8, 1959, p. 264.

(2) Un travail immunologique fera l'objet d'une publication ultérieure.

(3) Au cours de ce travail, ayant eu l'occasion de rencontrer les Docteurs Subak Sharpe et Skinner, nous avons appris qu'ils étudiaient le même sujet, leur Note devant paraître dans *Archiv für die Gesamte Virusforschung*.

(*Laboratoire Central de Recherches vétérinaires d'Alfort.*)

CANCÉROLOGIE. — *La métaplasie lymphoïde du système réticulo-endothélial induite chez le Canard par le virus choriotrope.* Note de M. **Roland de Ruyck**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

La métaplasie lymphoïde induite par le virus choriotrope soulève le problème de l'histogenèse des formations lymphoïdes dans les processus tumoraux.

Dans une série de publications précédentes, nous avons largement fait état du phénomène de métaplasie *chrondroïde*, induite par le virus chroriotrope au niveau du système réticulo-endothélial *embryonnaire* du *Poulet*, et insisté sur les implications de cette lésion, aussi bien sur le plan de la *génétique évolutive* ([1]), ([2]) pour envisager une théorie infectieuse de l'apparition du cartilage chez les premiers Vertébrés, que sur celui de la *pathologie tumorale* pour rendre compte de l'histogenèse du cartilage dans un certain nombre de tumeurs humaines et animales ([1]), ([3]).

Outre cette métaplasie chondroïde, l'expérimentation sur le Canard adulte nous a mis en présence d'un phénomène de métaplasie *lymphoïde* du système réticulo-endothelial pulmonaire, déjà décrit précédemment ([1]), ([4]). Un examen attentif de cette lésion nous conduit à réévoquer ce phénomène à la lumière de tout ce que nous a appris la métaplasie cartilagineuse.

Les réticuloses du Canard provoquées par le virus choriotrope se développent dans un délai de 4 à 6 mois, et se présentent sous la forme de réticulosarcomes nodulaires ou diffus. Mais, à côté de cette lésion maligne on assiste au niveau du parenchyme pulmonaire à l'éclosion d'un semis de nodules lymphoïdes, d'une taille moyenne de 2 mm de diamètre, et constitués d'un agglomérat de follicules lymphoïdes, composés d'un centre germinatif entouré de lymphocytes différenciés.

Cette lésion se développe *sur place* à partir des cellules histiocytaires des cloisons interalvéolaires, par une métaplasie en cellules réticulaires qui s'organisent en plusieurs centres germinatifs et se différencient à la périphérie en éléments lymphoïdes, et donnent, de ce fait, naissance à un véritable tissu lymphatique aberrant, qui, en même temps que les réticulosarcomes, se développe dans le poumon, exactement comme dans le foie de l'embryon de Poulet se développe du cartilage. Cette transformation est d'autant plus surprenante que les ganglions lymphatiques, dont cette lésion reproduit la structure, font normalement défaut chez les Oiseaux.

Une telle lésion, induite par un virus cancérigène aussi métaplasiant que le virus choriotrope soulève, pour la compréhension de l'histogenèse de certaines tumeurs dans lesquelles les formations lymphoïdes font partie

de l'image histologique, les mêmes questions que celles posées par la présence du cartilage dans les tumeurs mixtes.

En effet, un certain nombre de tumeurs se caractérisent par la coexistence des éléments néoplasiques avec des amas lymphoïdes, dits de cohabitation, habituellement considérés comme des infiltrations exogènes ou des réactions inflammatoires locales. C'est le cas des *oncocytomes*, des *lympho-épithéliomes*, des *séminomes*, des *pinéalomes*, et occasionnellement des adénocarcinomes du tube digestif, des épithélomas épidermoïdes de la peau et des bronches.

Bien que, faute d'une autre interprétation plausible, la nature inflammatoire de ces « infiltrations » lymphoïdes soit généralement admise, cette manière de voir n'a jamais été entièrement satisfaisante. C'est que, lorsqu'il se réalise dans la tumeur primitive, cet aspect bigarré se retrouve, en général, strictement reproduit dans les métastases (*lympho-épithéliomes*, *séminomes*). De plus, on ne comprend pas comment la présence d'amas lymphoïdes en plein parenchyme tumoral pourrait être « réactionnelle », alors qu'il n'y a plus de tissu sain à y défendre, qu'ils ne se rencontrent pas dans les tissus normaux en voie d'invasion, et qu'à leur voisinage il n'y a pas trace de nécrose tumorale. Loin de gêner la tumeur, celle-ci semble, souvent, ne pas pouvoir se réaliser sans eux (*lympho-épithéliomes*, *séminomes*). Alors que les réactions lymphocytaires inflammatoires, qu'elles soient infectieuses (chorio-méningite) ou qu'elles se réalisent en bordure des greffes, sont toujours massives et signent, par le choix électif de leurs localisations, une « défense » assurée d'un minimum d'efficacité, par contre, dans les tumeurs, dont l'évolution est pourtant suffisamment lente pour que l'organisme puisse mettre en œuvre une réaction inflammatoire *qui en soit vraiment une*, ces dites « infiltrations » sont disséminées au hasard, et souvent très discrètes par rapport au volume de la tumeur qu'elles accompagnent (*séminomes*, *pinéalomes*). Et enfin, on observe souvent que ces amas lymphoïdes adoptent une disposition organoïde, réalisant l'aspect d'authentiques *follicules*, qui, de toute évidence, naissent sur place, et cela même dans les métastases.

Tout se passe comme si ces « infiltrations » lymphoïdes étaient une lésion surajoutée, satellite de ces tumeurs, et qui est, tout comme le cartilage, une expression du polymorphisme tumoral, dont les deux composantes, la cancérisation et la métaplasie, sont, dans les conditions expérimentales choisies, séparément réalisables.

(1) R. DE RUYCK, *Bull. Cancer*, 46, 1959, p. 391.
(2) R. DE RUYCK, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 83, 1959, p. 226.
(3) R. DE RUYCK, *Bull. Acad. Nat. Med.*, 144, 1960, p. 689.
(4) R. DE RUYCK, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2559.

(*Institut Pasteur, Paris.*)

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité français des sciences biologiques, la délégation française à la XIVe Assemblée générale de l'Union internationale des sciences biologiques qui aura lieu à Amsterdam, du 13 au 16 juillet 1961, est ainsi composée :

M. Henri Gaussen, Correspondant de l'Académie, MM. Pierre Chouard, Roger Ulrich, Paul Vayssière, Marc André, Édouard Boureau, René Couteaux, Mlle Germaine Cousin. Suppléants éventuels : MM. Pierre Joly, André Lwoff, Georges Cohen, Jacques Senez, Paul Rémy.

Pour l'Assemblée que l'Union internationale de biochimie doit tenir à Moscou, du 10 au 16 août 1961, sur la proposition du Comité National de biochimie, sont adjoints à M. René Fabre, membre de l'Académie, précédemment désigné :

MM. Roger Acher, Eugène Aubel, Mirko Beljanski, Mme Paulette Chaix, Mlle Fernande Chatagner, MM. Henri Choay, Hubert Clauser, Jean-Émile Courtois, André Desjobert, Pierre Desnuelle, Louis Douste-Blazy, Jean-Claude Dreyfus, Gaston Ducet, Jean-Pierre Ebel, Julien Genevois, Pierre Grabar, François Gros, Mme Marianne Grunberg-Manago, M. François Jacob, Mlle Yvonne Joyeux, Mme Françoise Labeyrie, MM. Jean Lavorel, Edgar Lederer, Pierre Malangeau, Paul Mandel, Mlle Christiane Marnay, MM. Raymond Michel, Robert Midy, Alexis Moyse, Nguyen van Thoai, Claude Péaud-Lenoel, Jacques Polonovski, Mme Joseph Polonsky, MM. Yves Raoul, Jean Ribéreau-Gayon, Jean Roche, Mlle Mireille Rovery, MM. Louis Sarda, Georges Schapira, Piotr Slonimski, Francis Tayeau, Mlle Régina Tinelli, MM. Pierre Vignais, Georges Wellers, René Wurmser.

Sur la proposition de M. André Danjon, l'Académie adopte le vœu suivant qui sera transmis au Gouvernement, aux Unions internationales astronomique, géodésique et géophysique, radioscientifique et au Conseil international des Unions scientifiques :

« L'Académie des sciences,

« Considérant les graves inconvénients que pourrait présenter pour les recherches « astronomiques et radio-astronomiques la création actuellement à l'étude de ceintures « de dipôles diffusants entourant la Terre et dont le but ultime serait un système de « télécommunications spatiales,

« Appelle l'attention du Gouvernement sur la menace qu'un tel projet fait peser « sur le développement des recherches de science pure,

« Décide de faire part de ses inquiétudes aux Unions scientifiques internationales « intéressées et leur demande de poursuivre l'action qu'elles ont déjà engagée. »

La séance est levée à 16 h 40 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de mars 1961.

République tunisienne. Secrétariat d'état à l'agriculture. Service du génie rural. Centre de recherches et d'expérimentation de génie rural. *Détermination des quantités de terre en suspension dans l'eau par la méthode densimétrique.* Tunis, Société centrale pour l'équipement du Territoire, C. G. R. nº 12, 1961; 1 fasc. 31,5 cm.

Annales françaises de chronométrie. Extrait. *Seconde approximation de la perturbation d'amplitude d'un oscillateur quasi linéaire*, par Raymond Chaléat; 1 fasc. 24 cm.

Eaux souterraines. *Kanats et puits profonds en Iran*, par Esmail Feylessoufi. Tehran, University Press, et Toulouse, E.N.S.E.E.H.T., 1959; 1 fasc. 27 cm.

Écoulement sous une paroi de palplanches, par Esmail Feylessoufi. Toulouse, E.N.S.E.E.H.T., 1959; 1 extrait 25 cm.

L'écorce terrestre. Introduction à la géologie, par Pierre Pruvost, Louis Glangeaud, Pierre Routhier. Paris, Société nouvelle de l'Encyclopédie française, 1960; 1 fasc. 29 cm.

Michael Faraday's education in Science, by L. Pearce Williams. Extrait de *Isis*. Vol. 51, part. 4, nº 166. Washington, Official quarterly Journal of the History of science Society, 1960; 1 fasc. 25,5 cm.

A search for faint blue stars. I. *The north galactic Pole*; II. *The hyades and the south galactic Pole;* III. *Selected areas;* IV. *The hyades;* V. *The ursa major region;* VI. *Selected areas*, by Willem J. Luyten, Edwin F. Carpenter, Freeman D. Miller, Carl K. Seyfert. Minneapolis (Minnesota), The observatory University of Minnesota, 1956; 1 fasc. 26,5 cm.

Que sais-je? Gérontologie et gériatrie, par Léon Binet. Paris, Presses universitaires de France, 1961; 1 vol. 17,5 cm.

Nouveau traité de chimie minérale, sous la direction de Paul Pascal. Tome XIII. Fascicules I et II. *Oxygène, Ozone, Oxydes, Eau oxygénée, La combustion, Soufre, Sélénium, Tellure, Polonium*, par Robert Gay, Moïse Haïssinsky, Jean Hoarau, Marie-Louise Josien, Michel Lucquin, Henri Lumbroso, Paul Mondain-Monval, Adolphe Pacault, Paul Pascal, Robert Pointeau, Gabriel Sourisseau. Paris, Masson, 1960; 2 vol. 26 cm.

Commissariat général du plan d'équipement et de la productivité. Délégation générale à la Recherche scientifique. *Colloque sur la recherche dans le domaine de l'eau.* Paris, 14 et 15 mars 1961. Rapport général. Paris, Association française pour l'étude des eaux; 1 fasc. 27 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'Énergie atomique. *Contribution à l'étude des films minces d'oxydes formés sur le cuivre*, par Henri Frisby. Thèse. Rapport C.E.A. nº 1687, Gif-sur-Yvette, Centre d'Études nucléaires de Saclay, 1960; 1 fasc. 27 cm.

Acta chirurgica scandinavica. Supplementum 270. *The effect of Papain on epiphyseal cartilage A morphological and biochemical study*, by OLLE WESTERBORN. Thèse. Stockholm, 1961; 1 fasc. 24 cm.

Estratto dalla Rivista *La chimica e l'industria*, anno 43, Gennaio 1961; p. 60, *L'Istituto superiore di sanita festeggia il 25° anno di direzione del prof. Domenico Marotta;* p. 110, *Il tricentenario della Royal Society*, par SAVINA CATOLA SALEMI. Milano, Soc. P. Az. editrice di chimica; 2 fasc. 30 cm.

Ecuati functionale, de *Michel Ghermanescu.* Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 24 cm.

Micetomul cutanat, de ST. GH. NICOLAU SI A. AVRAM. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 20,5 cm.

Endocrinologie embrionaria, de C. I. PARHON, MARIANA BALACEANU, NATALIA ALBU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 24,5 cm.

Introducere in chimia ciclurilor anorganice, de IONEL HAIDUC. Bucuresti, Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 24 cm.

Nouvelles études gravimétriques. Première partie. *Stations de références de l'Algérie et du Sahara*, par JEAN LAGRULA. Alger. Publications du Service de la carte géologique de l'Algérie, nouvelle série. *Bulletin* n° 25, *Travaux des Collaborateurs*, 1958, p. 265 à 304; 1 fasc. 25,5 cm.

Constitution chimique et activité biologique, par DIDIER BERTRAND, in *Cahier de Physique*, n° 123, nov. 1960, p. 451; 1 fasc. 24 cm (présenté par M. Louis de Broglie).

Pêches continentales. Biologie et aménagement, par RICHARD VIBERT, KARL F. LAGLER. Paris, Dunod, 1961; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Maurice Fontaine).

Congrès géologique international. Commission de stratigraphie. Lexique stratigraphique international. Vol. I. *Europe* (sous la direction de PIERRE PRUVOST). Fascicule 7. *Suisse* (sous la direction de R. F. RUTSCH). Fascicule 7 *a. Jura et fossé du Rhin*, par A. WAIBEL et F. BURRI. Paris, Centre National de la Recherche Scientifique, 1960; 1 vol. 21 cm.

Lumière aphote, par GEORGES ATHANASSOPOULOS. Extrait des *Archives de la Société d'ophtalmologie de la Grèce du Nord*, Tome 9, année 1960, p. 59; 1 fasc. 24,5 cm (en langue grecque).

Université d'État Lomonosoff de Moscou. *Teorija i metody antropologitcheskoï standartizatsii primenitel'no k massovomou proizvodstvou izdelii litchnogo pol'zovanija* (Théorie et méthode de standardisation anthropologique spécialement dans la production massive de produits de consommation). Moscou, 1951; 1 vol. 25,5 cm (en langue russe).

Id. *Techik-Tach paleolititcheskii tchelovek* (L'homme paléolithique de Techik-Tach). Moscou, Travaux des recherches scientifiques de l'Institut d'anthropologie, 1949; 1 vol. 29,5 cm (en langue russe).

Id. Faculté de géographie. *Istorija fauny mlekopitaiouchtchikh v tchetvertitchnom periode* (Histoire de la faune mammifère dans la période quaternaire), par K. K. FLEROV, B. A. TROFEMOV, i N. M. IANOVSKAJA. Moscou, 1955; 1 vol. 30 × 41,5 cm (en langue russe).

Id. Bibliothèque scientifique Gorki. *Doktorskie i kandidatskie dissertatsii zachtchichtchennye v Moskovskom gosoudarstvennom Universitete s* 1934 *po* 1954 *g.* (Thèses

des docteurs et candidats soutenues à l'Université d'État de Moscou de 1934 à 1954). Tomes I, II, III. Moscou, 1957; 3 vol. 22 cm.

Id. *Khimija v Moskovskom Universitete za* 200 *let* 1755-1955. *Kratkii istoritcheskii ot cherk* (La chimie à l'Université de Moscou pendant 200 ans. Court essai historique), par N. A. FIGOUROVSKII, G. V. BYKOV, T. A. KOMAROVA. Moscou, Publications de l'Université, 1955; 1 vol. 27 cm (en langue russe).

Id. *Botanitcheskii sad Moskovskogo Universiteta. Poutevoditel'* (Jardin botanique de l'Université de Moscou, Guide). Moscou, 1954; 1 fasc. 16,5 cm (en langue russe).

Istorija fiziki v Moskovskom Universitete 1755-1859. (Histoire de la physique à l'Université de Moscou), par A. F. KONONKOV. Moscou, 1955; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Universitetskoe obrazovanie v S. S. S. R. (Enseignement universitaire en U. R. S. S.), par A. S. BUTIAGIN, IOU A. SALTANOV. Moscou, 1957; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Elementy teorii funktsii i funktsional' nogo analiza (Éléments de théorie des fonctions et d'analyse fonctionnelle), Tome II, par A. N. KOLMOGOROV i S. V. FOMIN. Moscou, 1960; 1 vol. 23 cm (en langue russe).

Izgib, oustoïtchivost' i kolebanija plastinok (Courbure, équilibre et oscillations des plaques), par P. M. OGIBALOV. Moscou, 1958; 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

Agronomija i potchvovedenie v Moskovskom Universitete za 200 *let* (1755-1955) *Kratkaja istoria.* (L'agronomie et la pédologie à l'Université de Moscou pendant 200 ans. Court essai historique), par N. A. KATCHINSKII. Moscou, 1957; 1 fasc. 26 cm (en langue russe).

Geoelektritcheskie metody izoutchenija Karsta (Méthode d'études géoélectriques du Karst), par A. A. OGIL'VI. Moscou, 1957; 1 fasc. 26 cm (en langue russe).

Nijnemelovye ammonity Kryma i Severnogo Kavkaza. (Ammonites du Crétacé inférieur de Krimée et du Nord-Caucasien), par V. V. DROUCHTCHITZ). Moscou, 1960; 1 vol. 27 cm (en langue russe).

Osnovy antropologii (Principes d'anthropologie), par IA. IA. ROGINSKII, M. G. LEVIN. Moscou, 1955; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Managment sciences. Models and techniques. Proceedings of the sixth international meeting of the Institute of management sciences, Conservatoire national des Arts et Métiers, Paris 7-11 september 1959. Vol. I et II. Oxford, London, New York, Paris, Pergamon Press, 1960; 2 vol. 24 cm.

Comptes rendus du Comité national français de géodésie et géophysique. Année 1959, publié par M. ANDRÉ GOUGENHEIM. Paris, Au Secrétariat général du Comité français, 1960; 1 vol. 24 cm.

Les groupes fondamentaux et leur décomposition en produit quasi libre, par SOPHIE PICCARD, in *Publications du Séminaire de géométrie de l'Université de Neuchâtel*, série 1, Fascicule 2. Neuchâtel, Suisse, 1960; 1 fasc. 23,5 cm.

Quarante ans de travaux à la Faculté d'agriculture et sylviculture de Brno, 1919-1959. Praha, Statni zemědělské nakladatelstvi, 1960; 1 vol. 24.5 cm (en langue tchèque).

(*A suivre.*)